Studien über das Ruthenium.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Hermann Zwicker
Leutnant a. D. aus Dresden.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1906.

Erlangen.
K. B. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.
1906.

78

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. Otto Fischer.

Dekan: Herr Professor Dr. Hans Lenk.

Dem Andenken meines Vaters.

Eingangs sei es mir vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Privatdozent Dr. Alexander Gutbier, auf dessen Anregung und unter dessen äußerst liebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Professor Dr. Otto Fischer für das Wohlwollen und das Interesse, welches er meinen Studien jederzeit entgegenbrachte, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Übersicht.

		Seite
I.	Einleitung, Darstellung des Rutheniums	1
II.	Gewinnung chemisch reiner Rutheniumpräparate . . .	12
III.	Analytisches	27
IV.	Über Halogenosalze des Rutheniums	30
V.	Experimenteller Teil	42

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549827_0048

Einleitung.

Das Ruthenium[1]) wurde 1845 von Claus[2]) entdeckt, nachdem die Existenz eines sechsten Platinmetalles bereits durch Osanns[3]) Untersuchungen der Platinerzrückstände wahrscheinlich geworden war. Letzterer glaubte im Jahre 1828 bei einer Untersuchung der in Königswasser unlöslichen Platinerzrückstände drei neue Metalle entdeckt zu haben, welche er Polin, Pluran und Ruthen — zu Ehren Rußlands — nannte. Das Ruthen meinte er in Gestalt eines weißen Oxyds in den Händen gehabt zu haben. Dasselbe weiße Oxyd fand er bei einer im Jahre 1845 wiederholten Untersuchung der erwähnten Rückstände, deren Gehalt an diesem Oxyd 7,6% betragen sollte. Claus wies dagegen 1845 nach, daß dieses weiße Oxyd ein Gemenge von Kieselsäure, Titansäure, Eisenoxyd und Zirkonsäure mit sehr wenig des Oxyds eines neuen Elementes sei. Da es in dem von Osann Rutheniumoxyd genannten Körper vorkommt, legte Claus dem neuen Metall den Namen Ruthenium bei. Der von Osann erhobene Einwurf, das von Claus Ruthenium genannte Metall sei mit

[1]) Fehling, Neues Wörterbuch der Chemie, S. 1305 f.

[2]) Petersb. Acad. Bull. **3**, 353.

[3]) Annal. d. Phys. **14**, 329; **64**, 206.

seinem Polin identisch, wurde von letzterem widerlegt. Die ausführlichsten Arbeiten über das Ruthenium und seine Verbindungen wurden von Claus und in neuerer Zeit von Deville und Debray sowie von Debray und Joly, von J. L. Howe und von A. Gutbier und dessen Mitarbeitern geliefert.

Das Ruthenium ist ein fast ständiger Begleiter des Osmiridiums. In dem sibirischen Erz fand Claus[1]) bis zu 5,8 % des Metalls, während der Gehalt des kalifornischen Erzes nach Gibbs[2]) diesen Betrag übersteigt. Der Gehalt des Osmiridiums an Ruthenium rührt nach Wöhler[3]) von einer diesem Erze fast immer beigemengten, natürlichen Schwefelverbindung Ru_2S_3 her, welche er Laurit nennt. Der Gehalt des Osmiridiums an Ruthenium scheint von dem Osmiumgehalte abhängig zu sein, da er mit der Menge des Osmiums steigt und fällt. Ein von Herrmann Irit genanntes rutheniumhaltiges Mineral ist nach Claus[1]) ein Gemenge von Osmiridium und Chromeisenstein. Der bis zu 1,5 % steigende Rutheniumgehalt der in Königswasser unlöslichen Platinerzrückstände ist wohl nur durch die Gegenwart von Osmiridium bedingt.

Das geeignetste Material zur Gewinnung des Rutheniums ist das Osmiridium. Zur Abscheidung des Metalls aus dem erwähnten Erze, sowie auch aus den in Königswasser unlöslichen Platinerzrückständen sind verschiedene, im Prinzip indessen sehr ähnliche Verfahrungsweisen angegeben worden. Die letzteren enthalten außer dem Ruthenium noch Rhodium, Iridium und Osmium, sowie erdige Bei-

[1]) Annal. Chem. **56**, 257; **59**, 234; **63**, 359.
[2]) Sill. Am. J. **29**, 427; **31**, 63; **34**, 341.
[3]) Annal. Chem. **139**, 116; **146**, 263, 375; **151**, 374.

mengungen. Nachdem die Gangart durch einen Schlämmprozeß oder Schmelzen mit Natriumkarbonat entfernt worden ist, müssen die Rückstände durch Einwirkung energisch wirkender chemischer Agentien in lösliche Form überführt werden. Es kann dies geschehen: 1. Durch Erhitzen der mit Natriumchlorid gemengten Substanz in einem Strome feuchten Chlors, wobei die Überosmiumsäure in die Vorlage übergeht (Wöhler); 2. durch Schmelzen mit Ätzkali und Salpeter (Claus); 3. durch Schmelzen mit Ätzkali und chlorsaurem Kali (Fritzsche und Struve; 4. durch Glühen mit Bariumsuperoxyd oder einem Gemenge desselben mit Bariumnitrat (Deville und Debray).

Martius führt das Osmium-Iridium durch Schmelzen mit Zink, welches durch stärkeres Erhitzen wieder entfernt wird, in fein verteilten Zustand über, glüht alsdann im Sauerstoffstrome, um den größten Teil des Osmiums zu entfernen, und schließt den Rückstand mit Chlornatrium nach Wöhlers Methode im Chlorstrome auf. Die dunkelbraune wässerige Lösung der Doppelchloride wird in einer Retorte mit etwas Salzsäure und $^1/_4$ des Volumens gewöhnlicher Salpetersäure bis auf $^1/_3$ eingedampft, wodurch sämtliche noch vorhandene Überosmiumsäure abdestilliert wird, und alsdann mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Salmiaklösung versetzt. Hierdurch werden alle Platinmetalle als Ammoniumdoppelchloride gefällt, welche nach mehrtägigem Stehen abfiltriert und mit Salmiaklösung ausgewaschen werden. Das Waschwasser enthält alles Rhodium. Die Ammoniumdoppelsalze schmilzt man mit dem $1^1/_2$fachen Gewichte Cyankalium in einem geräumigen Porzellantiegel zusammen, löst die erkaltete Masse in möglichst wenig Wasser und fil-

triert. Die Lösung enthält die Cyandoppelverbindungen des Iridiums, Platins und Rutheniums, nebst überschüssigem Cyankali, welches durch Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure zerstört wird. Durch Fällung mit Kupfervitriol erhält man die Kupferdoppelcyanide als violetten Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen durch Kochen mit Ätzbarytlösung unter Abscheidung von Kupferoxyd die in Wasser löslichen Bariumdoppelcyanide liefert; dieselben werden einfach durch Kristallisation getrennt. Beim Erkalten scheidet sich zunächst das in kaltem Wasser schwer lösliche und prachtvoll gefärbte Bariumplatincyanür aus, erst später aus der Mutterlauge das weiße Iridiumsalz. Die kleine Menge des Rutheneyankaliums bleibt in der Mutterlauge des Iridiumsalzes. Eine etwaige Beimengung von Rhodiumsalz kann durch Essigsäure ausgefällt werden.

Claus[1]) empfiehlt folgendes Verfahren: ein Teil möglichst zerkleinertes Osmiridium wird mit zwei Teilen Salpeter und einem Teil Ätzkali gemischt und die Mischung in einzelnen Portionen in einen auf Rotglut erhitzten Silbertiegel eingetragen, der in einem am Boden mit Magnesia bedeckten hessischen Tiegel steht. Nachdem alles eingetragen ist, setzt man das Erhitzen noch $1^1/_2$ Stunden fort. Die heiße Schmelze wird in eine gußeiserne Schale ausgegossen, nach dem Erkalten fein gepulvert und in einer verschließbaren Flasche mit Wasser übergossen und 4 Stunden lang an einem dunklen Orte stehen gelassen. Man erhält eine orangefarbene, alkalische Lösung, welche nach Osmiumsäure riecht. Dieselbe enthält neben

[1]) Petersb. Acad. Bull. **4**, 453.

salpetrigsauren und salpetersaurem Kalium überosmiumsaures, osmiumsaures und rutheniumsaures Kalium, aber keine Spur anderer Metalle. Man gießt die Lösung vom Bodensatz ab, den man nochmals mit Kali und Salpeter schmilzt. Die orangefarbene Lösung wird mit Salpetersäure neutralisiert. Hierbei entwickelt sich Stickstoffdioxyd, und es tritt der Geruch nach Osmiumtetroxyd auf. Es entsteht ein Niederschlag von Osmiumoxydhydrat $Os(OH)_4$, welcher ca. 15 bis 20% Rutheniumoxydhydrat $Ru(OH)_3$ (nach Debray und Joly[1]) $Ru_2O_3 + 2H_2O$) enthält. Dieser Niederschlag wird in einer Retorte mit 1 Teil Salzsäure und $1^1/_2$ Teilen Salpetersäure übergossen und die Säure bei gelinder Wärme so weit abdestilliert, bis eine Probe des ungelösten Rückstandes, im Platinlöffel abwechselnd in der Oxydations- und Reduktionsflamme erhitzt, in der ersteren kein Aufleuchten mehr zeigt, was auf die vollständige Entfernung des Osmiums hindeutet. Der fast osmiumfreie, aus Chloriden des Rutheniums bestehende Destillationsrückstand wird in wenig siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit wenig Salmiak versetzt und erkalten gelassen. Das Rutheniumsalz scheidet sich als braune Kristallmasse ab. Die kirschrote Lösung enthält den größten Teil des Rutheniums als $Ru \cdot Cl_4 \cdot 2NH_4Cl$. Die von dem Kristallpulver abgegossene Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit viel Salmiak versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Salz als tiefrotes Kristallpulver aus. Die Mutterlauge dampft man rasch ab und vereinigt das hierbei erhaltene Kristallpulver mit dem

---

[1]) Compt. rend. **106**, 1494.

ersteren. Durch Waschen mit Weingeist entfernt man den überschüssigen Salmiak und kristallisiert um. Man erhält dunkel kirschrote, oktaedrische Kristalle von $RuCl_4 \cdot 2NH_4Cl$, welche beim Glühen reines Ruthenium in Gestalt eines lockeren, leichten, silberweißen Schwammes zurücklassen. Die durch Neutralisation mit Salpetersäure vom größten Teil des Rutheniums befreite Lösung enthält noch neben Überosmiumsäure etwas Kaliumheptaruthenat $KRuO_4$. Durch Destillation entfernt man aus derselben das Osmiumtetroxyd, konzentriert die rückständige Lösung, bis der überschüssige Salpeter auskristallisiert ist, gießt von diesem ab und dampft die rosenrote Lauge zur Trockne. Den roten Rückstand löst man in Wasser, versetzt mit Schwefelammonium und säuert die Lösung an. Sämtliches Ruthenium wird als Sulfid gefällt. Das Sulfid wird durch Rösten in das Oxyd verwandelt und dieses, wie oben beschrieben, auf Rutheniumsalmiak verarbeitet. Debray[1]) löst das schwammförmige Metall, um es kristallisiert zu erhalten, in geschmolzenem Blei auf und erhitzt stark. Nach dem Erkalten behandelt man die metallische Schmelze mit Salpetersäure, wodurch alles Blei gelöst wird, während das Ruthenium, welches sich mit Blei nicht legiert, in glänzenden Kristallen zurückbleibt.

Verfahren von Deville und Debray[2]): Da das Osmiridium sich im Stahlmörser nicht so zerkleinern läßt, wie es zur nachfolgenden Aufschließung durch Schmelzen mit Bariumsuperoxyd und Bariumnitrat, oder Ätzkali und Kaliumnitrat erwünscht ist, unter-

[1]) Compt. rend. **90**, 1195.

[2]) Ann. ch. phys. **56**, 385. Compt. rend. **83**. 927.

wirft man es zuerst einem vorbreitenden Schmelzen mit Zink. Man erhitzt das Erz mit der 25–30fachen Menge Zink einige Stunden lang auf schwache Rotglut. Steigert man hierauf die Temperatur bis zum völligen Verdampfen des Zinks, so bleibt das Osmiridium, welches sich in dem geschmolzenen Zink gelöst hatte, als schwarze, schwammförmige Masse zurück. Diese Masse wird sorgfältig gepulvert, mit einem Teil Bariumnitrat und drei Teilen Bariumsuperoxyd gemengt und 1 Stunde lang im irdnen Tiegel auf Rotglut erhitzt (Deville und Debray geben dem Aufschließen mit Baryt deshalb den Vorzug, weil dabei kein Verlust durch Spritzen stattfindet, wie dies bei Anwendung von Kali der Fall ist). Die resultierende Masse wird sorgfältig gepulvert und portionenweise in verdünnte Salzsäure eingetragen, welche sich in einem verschließbaren, durch kaltes Wasser gekühlten Gefäße befindet. Wegen der sich dabei entwickelnden Dämpfe von Osmiumtetroxyd nimmt man diese Operation unter einem Abzuge vor. Nachdem die Gasentwickelung beendet ist, setzt man zu der Lösung ein Teil Salpetersäure und zwei Teile konzentrierte Schwefelsäure. Das Gefäß wird verschlossen und stark umgeschüttelt. Nachdem sich das entstandene Bariumsulfat abgesetzt hat, gießt man die Lösung von dem Rückstande ab und wäscht letzteren sorgfältig aus. Die vereinigten Flüssigkeiten destilliert man bis auf $^1/_4$ ihres ursprünglichen Volumens ab und fängt das osmiumhaltige Destillat in einer gut gekühlten Vorlage auf. Zu der auf ein geringes Volumen eingedampften rückständigen roten Lösung setzt man zwei bis drei Teile Salmiak und einige Kubikzentimeter Salpetersäure und dampft im Wasserbad zur Trockne. Es resultiert eine schwärz-

lich-violette Masse, welche mit zur Hälfte gesättigter Salmiaklösung so lange ausgezogen wird, bis die Waschflüssigkeit farblos erscheint. Der schwarze Rückstand, welcher größtenteils aus Iridiumsalmiak besteht, und sämtliches Ruthenium enthält, wird durch Glühen zersetzt. Man bringt ihn zu diesem Zwecke in einen Porzellantiegel, welcher in einem irdenen Tiegel steht, wobei die Zwischenräume zwischen beiden mit Kohlestückchen ausgefüllt werden, und erhitzt so lange, bis die Masse rot wird. Hierauf mengt man dieselbe mit zwei Teilen Salpeter und einem Teil Ätzkali und erhitzt 1 $1^1/_2$ Stunden lang im Silbertiegel. Die erkaltete Schmelze wird grob gepulvert, mit Wasser ausgezogen und die orangegelbe Lösung von Kaliumruthenat durch einen mit Amiantpfropfen versehenen Trichter filtriert. Das Filtrat wird mit Kohlensäure gesättigt oder mit Salpetersäure neutralisiert. Es entsteht ein schwarzer Niederschlag eines mit wenig Osmium, Iridium, Kieselsäure und Chromoxyd verunreinigten Rutheniumoxyds. Diesen Niederschlag erhitzt man im Graphittiegel und schmilzt ihn dann auf Kalk vor der Knallgasflamme. Vorhandenes Osmium verflüchtigt sich als Osmiumtetroxyd, ebenso entweicht ein kleiner Teil des Rutheniums als Dioxyd, während Chromoxyd und Kieselsäure verschlackt werden. Um das Metall völlig rein zu erhalten, röstet man es nach dem Verfahren von Fremy[1]) im Sauerstoffstrom, wobei die letzten Reste Osmium (mit etwas Ruthenium) entweichen. Das auf die eine oder andere Art gänzlich von Osmium befreite Ruthenium wird wieder mit Kali und Salpeter geschmolzen. Die orangerote Schmelze wird mit

[1]) Compt. rend. **83**, 927; **38**, 1008.

Wasser ausgezogen und die Lösung im Chlorstrome bei 80° der Destillation unterworfen[1]). Es geht reines Rutheniumtetroxyd über, welches man in Kalilauge auffängt. Sobald frisch vorgelegte Kalilauge nicht mehr gelb gefärbt wird, ist sämtliches Ruthenium überdestilliert. Man vereinigt die Destillate und fällt das Ruthenium mit Alkohol. Der aus $Ru_2O_5 + 2H_2O$ bestehende Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, mit einer verdünnten Ammoniumsalzlösung und dann mit Wasser gewaschen. Das Oxyd wird im Leuchtgasstrom reduziert und das resultierende Metall nochmals mit Wasser gewaschen, um die letzten Reste Alkali zu entfernen. Hierauf schmilzt man das Metall in einem Tiegel von Retortenkohle mit der fünf- bis sechsfachen Menge Zinn zusammen. Behandelt man die entstandene Legierung mit kochender Salzsäure, so bleibt eine Verbindung $RuSn_2$ in kubischen Kristallen zurück. Diese Kristalle werden in ein reines Kohleschiffchen gebracht und in einer Porzellanröhre unter Überleiten von Salzsäure so lange stark erhitzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Das Zinn verflüchtigt sich als Chlorid, und reines, kristallisiertes Ruthenium bleibt zurück.

Von Fritzsche und Struve[1]) ist ein Verfahren zum Aufschließen des Osmiridiums angegeben, für welches ein Pulverisieren der Substanz nicht erforderlich ist. Man schmilzt nach demselben in einem geräumigen Tiegel aus Porzellan oder Eisen gleiche Teile Ätzkali und chlorsaures Kali und trägt in die geschmolzene Masse das dreifache Gewicht an Osmiridium ein. Mit dem Erhitzen fortfahrend, gelangt man bald zu dem

[1]) Berzelius, Jahresber. **27**, 129.

Punkte, bei welchem die Sauerstoffentwicklung aus dem chlorsauren Kali anfängt, und mit dieser beginnt auch die Einwirkung auf das Erz. Die Masse fängt an zu schäumen und wird schließlich dickflüssig, wobei sie eine schwärzliche Färbung annimmt. Ein zu starkes Erhitzen soll vermieden werden, da sonst das Osmium sich leicht verflüchtigen würde. Das Schmelzprodukt wird dann ausgegossen und nach dem Erkalten in Wasser gelöst. Nicht angegriffen durch schmelzende Alkalien werden Iridium und Rhodium, während Ruthenium und Osmium als rutheniumsaures und osmiumsaures Kali in Lösung gehen; außerdem bleibt noch ein großer Teil unaufgeschlossenes Erz zurück. Die erhaltene orangegelbe, alkalische Lösung der rutheniumsauren und osmiumsauren Salze wird nach dem Klären und Abhebern genau mit Salpetersäure neutralisiert, wobei nur das Ruthenium als schwarzes Pentoxydhydrat niederfällt, während Osmium in Lösung bleibt.

A. Gutbier und K. Trenkner haben festgestellt, daß das von Fritzsche angegebene Verfahren, die Metalle in unzerkleinertem Zustande mit Ätzkali und chlorsaurem Kali aufzuschließen, unzweckmäßig und unrationell ist, daß man vielmehr in der von Wöhler, Claus sowie Deville und Debray geforderten Weise von feingepulvertem Material ausgehen muß. Auch beim Schmelzen des Metalls mit Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat nach Claus erhielt Trenkner bei nicht feingepulvertem Material nach etwa dreistündigem Glühen eine Ausbeute von nur etwa 6% reinen Metalls, während das feine Metallpulver bis auf geringe Rückstände schon in einer halben Stunde in Lösung gebracht war. Die gröberen Metallstückchen bedecken

sich nämlich, sobald das Wasser aus der Schmelzmasse ausgetrieben ist, mit einer schwarzen Oxydschicht, die selbst bei höheren Temperaturgraden nicht durch die oxydierenden Agentien in Lösung zu bringen ist, sondern erst nach Reduktion des Erzes im Wasserstoffstrome durch schmelzendes Alkali wieder gelöst wurde. Der von Fritzsche empfohlene Zusatz von chlorsaurem Kali ist nach Trenkner einerseits zwecklos, da dieses schon bei einer viel zu niedrigen Temperatur seinen Sauerstoff abgibt, so daß also dessen Wirkung bei dem Oxydationsprozesse ziemlich illusorisch wird, andererseits bedingt das außerordentliche Spritzen und Schäumen der Schmelzmasse ganz beträchtliche Substanzverluste, die bei der Kostbarkeit der Materie natürlich möglichst vermieden werden müssen.

Das durch Reduktion seiner Oxyde mittels Wasserstoff gewonnene Ruthenium zeichnet sich durch große Sprödigkeit aus und konnte von Deville und Debray nur durch die höchsten Temperaturen des Knallgasgebläses in kleinen Mengen zum Schmelzen gebracht werden. Es gleicht in seinem chemischen Verhalten sehr dem Osmium und ist nach diesem das am schwersten schmelzende Element.

Die Löslichkeit des Rutheniums in Säuren ist ebenso gering als die des Rhodiums und Iridiums, denn selbst Königswasser wirkt in der Wärme auf dasselbe fast gar nicht ein. Dagegen wird es in feinem Zustande sehr leicht durch schmelzende Alkalien oxydiert und in lösliche Verbindungen übergeführt.

Gewinnung chemisch reiner Rutheniumpräparate.

Wie aus der oben gegebenen Schilderung der verschiedenen Darstellungsverfahren hervorgeht, ist die Isolierung des Rutheniums aus dem Gemenge mit anderen Platinmetallen in reiner Form auf solchen Wegen direkt nicht möglich; daß es deshalb von jedem, der wissenschaftliche Untersuchungen mit dem Metall ausführen will, unbedingt verlangt werden muß, das Material erneut wieder zu reinigen, ist selbstverständlich; wissen wir ja doch jetzt, daß so viele von älteren Forschern mit bestem Gewissen gemachte Angaben, die sich jetzt als falsch erweisen, nur auf das Arbeiten mit unreinen Präparaten zurückzuführen sind, und wissen wir doch auch, daß, so großartig auch die Errungenschaften der deutschen Technik sind, auf dem Gebiete der Reindarstellung der das Platin begleitenden Elemente noch nicht alle günstigen Versuchsmomente ausgearbeitet und bekannt sind.

Die Hauptaufgabe für meine vorliegende Untersuchung bestand darin, zu untersuchen, auf welchem Wege in relativ kürzester Zeit ein chemisch reines, lösliches Rutheniumpräparat irgend welcher Art dargestellt werden könne, da meine Arbeit als Voruntersuchung für eine von Herrn Privatdozent Dr. A. Gutbier in Angriff genommene Atomgewichtsbestimmung des Rutheniums ausgeführt wurde.

Zunächst stand mir ein Präparat von Ruthenium zur Verfügung, welches ursprünglich von G. Siebert in Hanau geliefert, von A. Gutbier und K. Trenkner auf folgendem Wege gereinigt worden war:

30 g des möglichst fein gepulverten Me-

talls wurden zunächst in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase, das in einem Verbrennungsofen ruhte, im Sauerstoffstrome etwa drei Stunden auf dunkle Rotglut erhitzt. Durch diese Operation wird das Osmium quantitativ als leicht flüchtige Überosmiumsäure weggetrieben und kann in einer Vorlage, die mit Kalilauge beschickt ist, leicht nachgewiesen werden[1]).

Das im Rohre befindliche Ruthenium wird hierbei größtenteils zu einer blauschwarz gefärbten Masse oxydiert, welche sich indessen leicht wieder durch gelindes Erhitzen im Wasserstoffstrome reduzieren läßt.

Nach dem Erkalten des Rohres wird das osmiumfreie Metall herausgenommen und auf folgende Weise weiter verarbeitet:

Je 9 Teile des so erhaltenen Rutheniums werden in einer flachen Silberschale mit 75 Teilen Kaliumhydroxyd und 9 Teilen Kaliumnitrat erhitzt, und zwar in der Anordnung, daß das Metall in kleinen Portionen zu dem geschmolzenen Gemisch von Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat hinzugefügt wird. Diese Reihenfolge wird deshalb empfohlen, weil die Schmelzmasse sehr leicht spritzt, und auf diese Weise kleinere Mengen verloren gehen können.

[1]) Eine außerordentlich empfindliche Reaktion auf Osmiumtetroxyd OsO_4 hat neuerdings E. Pinerua Alvarez (Gaz. chim. ital. 35; II; 421 [1905]) aufgefunden, die die Anwesenheit von 37/10 000 000 g Osmium nachzuweisen gestattet und die darin besteht, daß man Überosmiumsäurelösung mit 1%iger Jodkaliumlösung versetzt und dann mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure oder noch besser Phosphorsäure vom spezifischen Gewicht 1.7 vermischt: eine intensiv grüne Färbung zeigt die Anwesenheit von Spuren von Osmium an.

Das grünschwarze Schmelzprodukt wird nach Hinzufügen der letzten Portion Metall mit einem guten Bunsenbrenner in Fluß erhalten, dann in eine eiserne Schale ausgegossen und nach dem Erkalten zu kleinen Stückchen zerstoßen, die in 150 Teilen lauwarmen Wassers gelöst werden. Bis auf einen geringen schwarzen Rückstand, der die nicht angegriffenen Verunreinigungen enthält, geht die Hauptmasse der Schmelze mit prächtig orangegelber Farbe in Lösung. Diese Lösung wird, ohne Rücksicht auf die nicht gelösten Anteile, in eine tubulierte Retorte gegossen, die etwas über das doppelte Volumen der hineingegossenen Flüssigkeit faßt. Den Hals der Retorte verbindet man mit einem etwa einen Meter langen Glasrohre in der Weise, daß er ziemlich weit in das Rohr hineinragt.

Das Glasrohr selbst ruht in einer ebenso langen Blechwanne, die mit einer Kältemischung angefüllt ist. Das Ende der Röhre mündet in einen Glasballon, der mit 30 %iger Kalilauge zur Hälfte angefüllt ist, um etwa mit übergerissene Säure aufzufangen und in Lösung zu bringen.

Durch den Tubus der Retorte wird nun in die alkalische Ruthenatlösung ein rascher Chlorstrom geschickt, wodurch der Retorteninhalt sich beträchtlich zu erhitzen beginnt, so daß nach einiger Zeit die gebildete Überruthensäure ohne weiteres in Form von goldgelben Tröpfchen, die im kalten Rohre zu einer kristallinischen, roten Masse erstarren, überdestilliert. Sobald nach längerem Erhitzen die Bildung der Tröpfchen nachzulassen scheint, erhitzt man die Retorte vorsichtig mit einem Mikrobrenner, ohne den Chlorstrom zu unterbrechen, auf 80—90 ° C. Auf diese

Weise gelingt es, noch beträchtliche Mengen an Überruthensäure überzutreiben.

Die Destillation ist beendet, wenn im vorgelegten Ballon gelbe Dämpfe, ein Gemenge von Chlorgas und Überruthensäure, sichtbar werden.

Sämtliche Verunreinigungen des Rutheniums bleiben bei dieser Behandlung in der Retorte zurück, da sie — mit Ausnahme des vorher entfernten Osmiums — keine flüchtigen Verbindungen dieser Art einzugehen imstande sind.

Das so erhaltene Rutheniumtetroxyd wird nun mit Hilfe von lauwarmem Wasser aus dem Rohre herausgespült und sofort unter Zusatz von Alkohol reduziert. Bei diesem Prozesse muß man große Vorsicht walten lassen, falls das Tetroxyd sich noch in größeren Mengen ungelöst im Wasser befindet. In diesem Falle darf man das Reduktionsmittel nur in ganz kleinen Portionen zufügen, da sonst leicht durch die äußerst heftig verlaufende Reaktion Explosionen eintreten, die unter Umständen größere Mengen der Flüssigkeit aus der Schale herausschleudern.

Die erhaltene, von suspendiertem Oxyd tinten schwarz aussehende Flüssigkeit wird nun auf einem lebhaft siedenden Wasserbade zur Trockne eingedampft und das erhaltene schwarze, mit etwas Chlorid verunreinigte Oxyd in einem Porzellanschiffchen durch chemisch reinen Wasserstoff zu elementarem Ruthenium reduziert, wobei es als feines schwarzes Pulver nach dem Erkalten zurückbleibt.

So war das mir zuerst zur Verfügung stehende Ruthenium gereinigt worden; eine unerklärliche, außerordentlich heftige Explosion beraubte mich aber bei einer Destillation fast meines gesamten Materials, und

nur der großen Liebenswürdigkeit des Herrn W. C. Heraeus in Hanau, dem auch an dieser Stelle für die Überlassung einer größeren Menge Ruthenium unser wärmster Dank ausgesprochen sei, habe ich es zu verdanken, daß ich mich auch weiterhin mit diesem interessanten Elemente beschäftigen konnte.

Das neue Material wurde nun zunächst einer sehr exakten qualitativen Analyse, im Verlaufe derer nach verschiedenen neuen Angaben, z. B. auch nach den von F. Mylius und R. Dietz beschriebenen höchst sinnreichen Methoden gearbeitet wurde, mit dem sehr befriedigenden Resultate unterworfen, daß fremde Platinmetalle das aus Rutheniumtetroxyd gewonnene Ruthenium nicht verunreinigten.

Es handelte sich nun also darum, dieses reine Produkt in lösliche Form zu bringen, und nach zahlreichen Vorversuchen, die hier aufzuführen viel zu weit führen würde, erkannte ich, daß das von A. Gutbier und K. Trenkner eingeschlagene Verfahren am raschesten, leichtesten und, wenn es mir gelingen würde, durch Verbesserungen der Apparatur noch alle Verlustquellen auszuschließen, billigsten zum Ziele führt, um so mehr als sich auch alle Rückstände auf diese Art und Weise rasch wieder in reines Ruthenium verwandeln lassen.

Da das Ruthenium, wie alle Platinmetalle, in letzter Zeit eine bedeutende Preissteigerung erfahren hat und überhaupt in größeren Mengen kaum mehr zu erhalten sein dürfte, war begreiflicherweise mein Augenmerk hauptsächlich darauf gerichtet, Substanzverluste nach Möglichkeit zu vermeiden. Daß diese auch bei der größten Sorgfalt bei der angegebenen Methode eintreten, davon überzeugte ich mich schon

bei der ersten Destillation durch den auftretenden, ozonartigen, die Schleimhäute stark angreifenden Geruch des Tetroxyds, der namentlich beim Lösen des aus dem gekühlten Verdichtungsrohre ausgespülten Destillats in einer der Gesundheit äußerst unzuträglichen Weise auftritt.

Die Behauptung, daß das Rutheniumtetroxyd ähnlich, wie die gleiche Verbindung des Osmiums, wenn auch weniger heftig, die Augen angreife, habe ich nicht bestätigt gefunden; wohl aber bin ich mir darüber nicht im Zweifel geblieben, daß der intensive und lange anhaftende Geruch die Rachen- und Nasenschleimhäute sehr stark angreift und ähnliche, aber schwerere Vergiftungserscheinungen hervorruft, wie das Chlor.

Die bedeutendsten Verluste entstehen also, wie erwähnt, beim Ausspülen des Verdichtungsrohres sowie beim Lösen des Tetroxyds, auch wenn man den Lösungsprozeß durch Ausschütteln des Tetroxyds mit mäßig warmem Wasser in einem Kolben ausführt.

Wie mir dies zu vermeiden gelungen ist, werde ich weiter unten zeigen.

Eine weitere Bedingung für Vermeidung von Verlusten ist ein vollständig luftdichter Verschluß des gesamten Destillationsapparates. Das Tetroxyd wird schon durch die geringsten Spuren organischer Substanzen reduziert; durch die Verwendung von Kork- und Gummistopfen oder Schlauchstückchen sind also stets Verluste bedingt, die vermieden werden konnten.

Zu diesem Zwecke habe ich einen Apparat konstruiert, bei dem sämtliche in Betracht kommenden Verbindungen durch gut passende Glasschliffe bewirkt

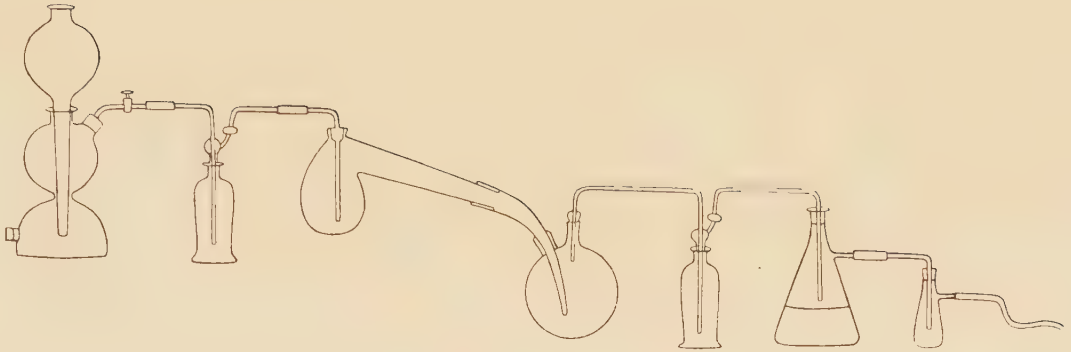
sind, und auch das Chloreinleitungsrohr mittels Glasschliffes in den Tubus der Retorte eingepaßt ist.

Das von K. Trenkner empfohlene unhandliche lange Glasrohr, welches durch zwei Löcher in eine lange Blechwanne mit Kältemischung gesteckt wurde, habe ich durch einen mit zwei Ansätzen versehenen Rundkolben ersetzt, der bis an die Glasschliffe mit einer Kältemischung umgeben wird.

Die Wahl der Größenverhältnisse der Retorte war durch folgende Umstände bestimmt:

Die wässerige Lösung des durch Schmelzen von Ruthenium mit Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat gewonnenen Kaliumruthenats zersetzt sich sehr schnell, oft innerhalb einiger Minuten; daher halte ich es für zweckmäßig, das in kleine Stücke zerstoßene Schmelzprodukt durch den möglichst weit gewählten Tubus in die Retorte einzufüllen und erst, nachdem der Apparat vollständig zusammengesetzt ist, mit lauwarmem Wasser zu übergießen, um dann sofort mit dem Einleiten von Chlor zu beginnen. Die auf diese Weise erzielten Ausbeuten an Rutheniumtetroxyd waren stets bedeutend besser als beim Einfüllen der vorher dargestellten Lösung, wie auch die Verminderung des in der Retorte nach beendeter Destillation verbliebenen Rückstandes zeigte.

Durch ein weites Zwischenstück, dessen verjüngtes, etwa $1^1/_2$ cm weites Ende ein Stück in den doppelhalsigen Kolben hereinragt, wird die Retorte mit dieser zur Verdichtung des Destillats dienenden Vorlage verbunden. Retortenhals und Verbindungsstück haben eine immer zunehmende Neigung erfahren, um das Abfließen des teilweise zu gelbroten Tröpfchen sich verdichtenden Destillats zu erleichtern; auch ist durch



die Weite des Rohres eine Verstopfung desselben vermieden, wie ich dies an dem von K. Trenkner beschriebenen Apparate beobachtet habe, dadurch, daß sich am Anfange des gekühlten Teiles die Hauptmenge des Destillats in fester Form absetzte.

Auch die am leichtesten flüchtigen, zuerst übergehenden Anteile des Destillats werden in dem Kolben, der eine große Oberfläche bietet, fast vollkommen verdichtet; trotzdem habe ich, um möglichst alle Verluste zu vermeiden, zunächst nochmals eine gut gekühlte Vorlage angebracht, die durch ein enges, ebenfalls in den Kolben hineinragendes und dadurch in ihrem ersten Teile gut gekühltes Rohr sich an diesen anschließt. Dann folgt eine Flasche mit Kalilauge und nach dieser eine solche mit verdünntem Alkohol, so daß nunmehr jeglicher Verlust an Material vollkommen ausgeschlossen ist. Schaltet man die Alkoholflasche vor diejenige mit Kalilauge und leitet den Gasstrom in die Flüssigkeit, so zeigt sich in der Kalilauge nicht die geringste Färbung, ein Zeichen, daß schon durch Alkohol die letzten Spuren von unverdichtetem Destillat zurückgehalten sind.

Der Apparat ist aus beiliegender Zeichnung ersichtlich.

Wir arbeiteten also unter Verwendung des geschilderten Apparates folgendermaßen:

In einer flachen Silberschale wurden, da bei Verarbeitung kleinerer Portionen die Oxydation des Rutheniums glatter von statten geht, und nach der oben erwähnten Katastrophe eine Verwendung von mehr als 9 g Ruthenium zu einer Destillation nicht rätlich erschien, je 33 bezw. 42 g alkoholisch gereinigtes Kaliumhydroxyd geschmolzen, der Schmelze 4 bezw. 5 g

durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigtes und bei 100 ° getrocknetes Kaliumnitrat zugesetzt und, nachdem es sich gelöst hatte, 4 bezw. 5 g Ruthenium in kleinen Mengen allmählich eingetragen[1]). Dabei konnten wir namentlich zu Anfang beobachten, wie die einzelnen Teilchen des feingepulverten Metalls sich sofort mit dunkelgrüner Farbe in der Schmelze lösten, also sogleich in der gewünschten Weise angegriffen wurden. Durch Regulieren der Flamme läßt sich der Schmelzprozeß derart leiten, daß einerseits eine zu lebhafte Entwicklung von Sauerstoff und dadurch hervorgerufenes Spritzen vermieden wird, andererseits die für eine ausgiebige Oxydation erforderliche Temperatur erhalten bleibt.

Ein Zusatz von mehr Kaliumnitrat ist zwecklos, da das im Überschuß zugesetzte Oxydationsmittel, wie wir öfters beobachtet haben, nicht gelöst wird, sondern in Form von glänzenden Flitterchen in der Schmelzmasse schwimmt und nach dem Erkalten deutlich als unangegriffen erkannt werden kann; zwar läßt es sich durch Zugabe von mehr Kaliumhydroxyd zum Schmelzen bringen, doch erweist sich beides für den eigentlichen Oxydationsprozeß als nutzlos.

Nachdem die Schmelze eine halbe Stunde lang ruhig im Fluß geblieben ist, kühlt man die Schale rasch ab, wodurch sich der Schmelzkuchen von der Silberschale loslöst, zerkleinert ihn in einer Reibschale und verwahrt das gewonnene Kaliumruthenat, welches

[1]) Es empfiehlt sich nach unseren Beobachtungen nicht, gleiche Teile Kaliumnitrat und Ruthenium durch Schütteln gut zu mischen und diese Mischung in kleinen Portionen zum geschmolzenen Kaliumhydroxyd zu geben.

nach dem Erkalten eine orangerote Farbe annimmt und stark hygroskopisch ist, bis zur Destillation im Exsikkator.

Zur Destillation wird die zerkleinerte Schmelze in der beschriebenen Weise durch den Tubus in die Retorte gefüllt, nach Zusammensetzen des Apparates mit etwa 150 ccm lauwarmem Wasser übergossen und sofort mit Einleiten von Chlor begonnen. Das Kaliumruthenat löst sich sehr schnell zu einer orangeroten Flüssigkeit, die sich stark erwärmt; nach kurzem Einleiten von Chlor schlägt die Farbe in ein dunkles Braungrün um. Nachdem die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt ist, bemerkt man nach etwa $^3/_4$ Stunden den Beginn der Destillation des Tetroxyds daran, daß sich, zunächst in der gekühlten Vorlage, feine nadelartige gelbe Kristalle desselben absetzen; später folgen schwere rotgelbe Tröpfchen, die in der Kälte erstarren.

Um bei kühler Temperatur, namentlich im Winter, die Retorte auf der für die Destillation günstigsten Temperatur von etwa 90° zu erhalten, füllt man zweckmäßig die Schale, die man der Vorsicht halber dicht unter die Retorte stellt, um bei etwaigem Platzen derselben wenigstens sein kostbares Material zu retten, mit Wasser, welches man erhitzt. Auf diese Weise erzielt man einen gleichmäßigen Verlauf der Destillation.

Das Ende derselben erkennt man daran, daß die charakteristisch gelbe Farbe des flüchtigen Tetroxyds im Halse der Retorte verschwindet und die gelbgrüne Farbe des Chlors auftritt, ein Moment, der bei völlig glattem Verlaufe nach etwa 2 Stunden eintritt.

Um nun das Chlor aus dem Apparate zu entfernen und ein möglichst chlorfreies Destillat zu er-

halten schließt man nach Abnehmen des Chloreinleitungsrohres die letzte Waschflasche an eine Wasserstrahlluftpumpe an und saugt einen kräftigen Luftstrom durch den ganzen Apparat. Hierauf nimmt man ihn auseinander, entfernt die Retorte und die angeschalteten Flaschen und spült mit wenig lauwarmem Wasser das im ersten Ansatzstück befindliche Tetroxyd, welches bei 25,5° schmilzt, in den Kolben, dessen Innenwände man durch Ausschwenken von dem anhaftenden Destillat befreit. Die Hauptmenge des Rutheniums sammelt sich bei obiger Temperatur als schwere rote, an Brom erinnernde Flüssigkeit auf dem Boden des Kolbens an und kann durch mehrfaches Umschütteln mit etwas lauwarmem Wasser vollkommen chlorfrei erhalten werden.

Man löst das Tetroxyd in Wasser zweckmäßig sogleich im Kolben, der infolge seiner engen Ansatzstücke ein kräftiges Durchschütteln und dadurch bewirkte schnellere Aufnahme der schweren Bodenflüssigkeit gestattet, ohne daß man bemerkenswerte Verluste, die infolge der Leichtflüchtigkeit des Tetroxyds auftreten könnten, zu befürchten braucht, zumal wenn man so viel Wasser nimmt, daß das weitere Ansatzstück in dasselbe eintaucht.

Natürlich geht das flüssige Tetroxyd auch durch längeres Stehenlassen mit lauwarmem Wasser langsam in Lösung, und eine derartige Behandlung ist sicher sehr empfehlenswert, wenn man damit Rechnung trägt, daß die wässerige Lösung mit der Zeit schon in der Kälte, besonders schnell aber am Licht sich zersetzt und unter Sauerstoffentwicklung ein schwarzes sauerstoff- und wasserhaltiges Produkt von nicht konstanter Zusammensetzung abscheidet. Ein gleiches Produkt

entsteht momentan durch Zusatz von etwas Alkohol zu einer wässerigen Überruthensäurelösung.

Dieses Rutheniumtetroxyd ist die erste lösliche Ausgangssubstanz, aus der andere lösliche Rutheniumverbindungen zu gewinnen sind; aber die Tatsache, daß man es hier mit der höchsten Oxydationsstufe zu tun hat, ist, wie ich im späteren Verlaufe meiner Untersuchungen erkennen mußte, für die Darstellung anderer Rutheniumpräparate sehr von Nachteil, und die vollständige Reduzierung des Tetroxyds machte uns erhebliche Schwierigkeiten.

Ich hatte aus dem auf so umständliche Weise gewonnenen Rutheniumtetroxyd zwei Halogenderivate darzustellen, das Rutheniumtrichlorid $RuCl_3$ und das Rutheniumtribromid $RuBr_3$, zu deren Gewinnung ich mir die Untersuchungen von K. Trenkner zu Nutzen machen konnte.

Die von Claus[1]) angegebene Methode, das Chlorid durch Auflösen des aus ruthensaurem Kali mittels Alkohols gefällten Oxydes — dem er die Formel $Ru_2O_5 \cdot 2H_2O$ zuschreibt — in konzentrierter Salzsäure und Eindampfen der stark salzsauren Lösung zur Trockne zu gewinnen, ist nicht empfehlenswert. Das Oxyd hält nämlich das Alkali hartnäckig zurück, und selbst nach mehrtägigem Auswaschen reagiert das Waschwasser noch alkalisch.

Auch durch Erhitzen von feinverteiltem Ruthenium im Chlorstrome — nach Claus[1]) — gelangt man zu keiner wohldefinierten Verbindung beider Elemente,

[1]) Annal. Chem. **56**, 257; **59**, 234; **63**, 359.

da es sich hierbei um eine unkehrbare Reaktion handelt, wie A. Gutbier und K. Trenkner nachgewiesen hatten und ich erneut fand; da meine Untersuchungen nur das gleiche, von den genannten Forschern beschriebene Resultat lieferten, möchte ich verzichten, darauf nochmals einzugehen.

Man muß notwendigerweise zur Darstellung des Chlorids von dem durch Destillation einer Kaliumruthenatlösung im Chlorstrome gewonnenen Tetroxyd ausgehen. Versetzt man dessen wässerige Lösung mit überschüssiger Salzssäure, so schlägt die gelbe Farbe der Lösung in Dunkelrot um, und man erhält durch Abdampfen derselben ein Produkt, dessen Untersuchung lehrt, daß es hauptsächlich aus Trichlorid $RuCl_3$ besteht, aber nicht frei von Tetrachlorid $RuCl_4$ ist. Man muß deshalb zur gleichzeitigen Reduktion mit der Salzsäure etwas Alkohol zusetzen, um ein möglichst reines Trichlorid zu erhalten.

Die Reaktion geht unter lebhafter Chlorentwicklung nach folgender Gleichung vor sich:

$$RuO_4 + 8HCl = RuCl_3 + 5Cl + 4H_2O.$$

Das auf diesem Wege gewonnene reine Ruthenium trichlorid stellt eine schwarze glänzende halbkristallinische Masse dar, welche an der Luft zerfließt und sich sehr leicht in Wasser, Salzsäure und Alkohol zu einer prächtig purpurrot gefärbten Flüssigkeit löst. Die wässerige Lösung ist beim Erwärmen sehr unbeständig; schon bei 50—60 ° zerfällt sie in ein sauerstoff- und wasserhaltiges Produkt und freie Salzsäure. Durch diese Reaktion unterscheidet sich das Ruthenium in sehr charakteristischer Weise von sämmtlichen anderen Platinmetallen, deren Chloride beim Kochen in wässeriger Lösung eine Zersetzung nicht erleiden.

Wie man durch Erhitzen von feinverteiltem Ruthenium im Chlorstrom zu keiner wohldefinierten Verbindung beider Elemente gelangt, ebensowenig läßt sich ein Bromid durch Einwirkung von Bromdampf auf erhitztes, feingepulvertes Ruthenium darstellen.

Auch durch Abdampfen einer bromwasserstoffsauren Lösung des durch Alkohol aus ruthensaurer Kalilösung gefällten, Sauerstoff und Wasser enthaltenden Produktes oder Versetzen einer Rutheniumtrichloridlösung mit Bromkali und Ausziehen der abgedampften Flüssigkeit mit Alkohol läßt sich kein alkalifreies Bromid gewinnen.

Man erhält es dagegen in einwandfreier Form als reines Tribromid, wenn man ebenso, wie bei der Darstellung des Trichlorids eine wässerige Lösung von Überruthensäure mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure und etwas Alkohol versetzt und die entstehende dunkelviolette Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Man erhält eine schwarze, der entsprechenden Chlorverbindung sehr ähnliche Masse, die sich sehr leicht in Wasser, Bromwasserstoffsäure und Alkohol mit dunkelvioletter Farbe löst. Wie die wässerige Lösung des Chlorids, so zeichnet sich auch die des Bromids nicht durch große Haltbarkeit aus, sondern erleidet nach einiger Zeit Zersetzung, indem sich ein schwarzer Niederschlag abscheidet und die Lösung sich entfärbt.

Die auf die beschriebene Weise dargestellten reinen Präparate wurden bis zum Gebrauche im Exsikkator aufbewahrt, die aus ihnen bereiteten Lösungen direkt vor ihrer Verwendung filtriert.

In Anbetracht der Kostbarkeit des mir zur Verfügung stehenden Materials, und weil andererseits

durch viele erfolglose Versuche gar schnell meine mühsam in lösliche Form überführten Rutheniumverbindungen aufgebraucht wurden, sah ich mich oft zu einer Aufarbeitung der sorgsam gesammelten Rückstände veranlaßt.

Ich versuchte anfangs auf folgende Weise zum Ziele zu gelangen:

Die Rückstände wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert, die schwach salzsaure, eventuell verdünnte Lösung zunächst in der Hitze und hierauf unter Druck mit Schwefelwasserstoff gesättigt, das gebildete Rutheniumsulfid abfiltriert und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen. Der entstehende Niederschlag stellt ein Gemenge von nicht konstanter Zusammensetzung dar und muß vorsichtig an der Luft getrocknet werden, da er schon bei wenig erhöhter Temperatur explosionsartig unter kräftigem Umherschleudern einzelner Teilchen verpufft.

Nicht unerwähnt möchte ich allerdings lassen, daß es mir bei Anwesenheit von Filterasche gelungen ist, das Rutheniumsulfid an der Luft zu glühen, ohne daß diese unangenehme, in der Litteratur allgemein angegebene Nebenerscheinung eingetreten wäre.

Auch beim Reduzieren des Sulfids im Wasserstoffstrome spritzen die einzelnen Teilchen unter Erglühen im Rohre herum, und nur durch öfteres Glühen abwechselnd im Wasserstoffstrome und an der Luft gelingt es, das Ruthenium vom Schwefel zu befreien.

So erkannte ich, daß eine andere Methode, die ich nun ausschließlich verwandte, einzig und allein zum Ziele führt und als sehr zweckmäßig weiter empfohlen werden muß.

Ich dampfte die gesamten Rückstände in einer

großen Porzellanschale zur Trockne, zerstörte im Glühtiegel die organischen Beimengungen durch Glühen, erhitzte den fein zerriebenen Glührückstand mehrfach abwechselnd im Wasserstoffstrome und an der Luft, laugte das Reduktionsprodukt mit siedendem Wasser vollständig bis zum Verschwinden jeglicher Reaktion des abfließenden Waschwasser aus, glühte abermals und ließ im Wasserstoffstrome erkalten.

Wird dieses so erhaltene, fein zerriebene Produkt mit Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat geschmolzen und das Ruthenium im Chlorstrome überdestilliert, so gelangt man wieder zu einem einwandfreien Material.

Analytisches.

Eine Hauptbedingung war für uns die, eine gute Analysenmethode ausfindig zu machen und auszuprobieren, auf welche Weise man die Verbindungen des Rutheniums am einfachsten und doch absolut genau bestimmen könne.

An und für sich sind die Bestimmungsmethoden für alle Platinmetalle, und somit auch für das Ruthenium, von vornherein dadurch gegeben, daß die Verbindungen dieser Metalle beim Erhitzen im Wasserstoffstrome zu Metall reduziert werden. Einige, wie das Platin, Palladium, Iridium und Rhodium, zeigen dabei die Fähigkeit, Wasserstoff zu absorbieren, während das Ruthenium die Eigenschaft nicht zu besitzen scheint.

Wir führten die vorzunehmenden Bestimmungen alle nach folgendem Prinzipe aus:

Die abgewogene Menge Substanz wurde in einem Porzellanschiffchen in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase gegeben und mit einem kräftigen Schwalben-

schwanzbrenner im Wasserstoffstrom erhitzt, der aus chemisch reinem, platinierten Zink und reiner Schwefelsäure entwickelt und, wie üblich, durch Natronlauge, salpetersaure Silbernitratlösung und konzentrierte Schwefelsäure gewaschen und getrocknet wurde.

Zeigte sich, daß trotz vorsichtigsten Erhitzens die Substanz im Schiffchen sich stark aufblähte, so daß ein Spritzen zu befürchten war, so gebrauchten wir die Vorsicht, erst einige Zeit stark erhitzten Wasserstoff über die Substanz zu leiten und dann langsam den Brenner dem Schiffchen zu nähern und, entsprechend der nunmehr langsam und gleichmäßig fortschreitenden Reduktion, unter die Substanz zu schieben.

Nach völliger Zersetzung wurde das Schiffchen über dem Schwalbenschwanzbrenner an der Luft geglüht, was namentlich bei kohlenstoffhaltigen Substanzen zur vollständigen Oxydation des Kohlenstoffs nicht unterlassen werden darf; die oberste Schicht des grauweißen metallischen Rutheniums oxydiert sich dabei zu einer bräunlichen, glänzenden Masse, die bei nunmehr folgendem abermaligem Erhitzen im Wasserstoffstrome plötzlich unter Aufglimmen ihren Sauerstoff wieder abgiebt und als reines, grauweißes Metall zurückbleibt, welches nach völligem Erkalten zur Wägung gebracht wird.

Alle übrigen Bestandteile haben sich teils in elementarer Form, teils als Wasserstoffverbindungen verflüchtigt.

Es gestattet nun die beschriebene Methode, gleichzeitig mehrere Bestimmungen in einer Portion auszuführen:

Handelt es sich um ein Halogenderivat, so vereinigt es sich mit dem Wasserstoff zu Halogenwasserstoff; diesen fängt man in einer oder besser zwei vor-

gelegten Volhardschen Enten, die salpetersaure Silbernitratlösung enthalten, auf, spült das im Rohre noch verbliebene Sublimat dazu und bringt das gewonnene Halogensilber auf dem gewöhnlichen gewichtsanalytischen Wege zur Wägung.

Als wir die Stickstoffbestimmungen zunächst nach der Dumas'schen Methode ausführten, beobachteten wir, daß manche Substanzen schon durch die aus dem Magnesit entwickelte und heiß überstreichende Kohlensäure zersetzt wurden; wir vermieden deshalb diesen Übelstand dadurch, daß wir die Kohlensäure aus einem vorgelegten, schwach erhitzen Rohre mit Natriumbikarbonat entwickelten.

Bestimmungen von Kohlenstoff und Wasserstoff erfolgten nach der bekannten Methode von Liebig.

Bei der Analyse einiger Halogenderivate stießen wir auf erhebliche Schwierigkeiten; trotzdem wir die Substanz längere Zeit auf Rotglut im Rohre erhitzt hatten, zeigte sich beim darauf folgenden Glühen an der Luft durch eine geringe und bald wieder verschwindende Färbung der Flamme, daß das Halogen sehr schwierig zu entfernen war und deshalb eine Halogenbestimmung auf dem oben beschriebenen Wege mit der erforderlichen Genauigkeit nicht erfolgen konnte.

Wir verfuhren daher, zumal es sich um organische Halogenderivate handelte, nach der Methode von Carius und erhitzten die Substanz im Einschlußrohre mit überschüssigem Silbernitrat und Salpetersäure im Bombenofen; doch auch auf diese Weise kamen wir nicht zum Ziele, da das hierbei entstehende Gemenge von Ruthenium und Rutheniumoxyd das gebildete Halogensilber verunreinigt und auch durch Lösen des letzteren in Ammoniak sich nicht vollkommen trennen

läßt, da es stets in kolloidaler Form mit durch das Filter geht.

Da also die bekannten Methoden versagten, es uns aber auf eine genaue Übereinstimmung der theoretisch zu erwartenden Werte mit dem Analysenresultate zur Bestätigung der folgenden neuen Beobachtungen besonders ankam, so beauftragten wir mit diesen Bestimmungen Herrn Dr. H. Weil in München, welcher nach einem von ihm erfundenen, aber nicht veröffentlichten Verfahren Halogenbestimmungen komplizierterer Art ausführt: für die sehr exakte und pünktliche Erledigung der Analysen sei ihm auch an dieser Stelle unser Dank ausgesprochen.

Über Halogenosalze des Rutheniums.

Das Studium anorganischer Verbindungen ist seit kurzer Zeit in ein neues Stadium getreten. In glänzender Weise ist es Alfred Werner gelungen, eine außerordentlich wichtige Frage zu lösen: Einen Weg zur Systematik anorganischer Verbindungen anzugeben.

Nach dem Werner'schen Prinzip, welches jetzt allgemeine Anerkennung gefunden hat, werden unter der Bezeichnung:

„Verbindungen höherer Ordnung"

Doppeloxyde, Doppelhalogenide, Doppelcyanide, Doppelrhodanide, Doppelsulfate, Doppelnitrate, Doppeloxalate und gemischte Verbindungen zusammengefaßt.

In dem nun folgenden Teile dieser Arbeit wird ein Beitrag zur Kenntnis der Doppelhalogenide gegeben werden, so daß es zweckmäßig erscheint, mit kurzen Strichen die Werner'schen Anschauungen zu skizzieren.

Die Doppelhalogenide, d. h. die zahlreichen durch Vereinigung einfacher Halogenide sich bildenden Ver-

bindungen, welche man nach Werner, um die Analogie mit den Sauerstoffsalzen hervorzuheben, als Halogenosalze bezeichnet, spielen bei einzelnen Metallen, wie bei den Edelmetallen, eine größere Rolle als die Sauerstoffverbindungen[1]).

Wie säurebildende und basenbildende Oxyde in einem gewissen Gegensatz zueinander stehen, der seinen Ausgleich in der Vereinigung zu Salzen findet, so zeigen auch Fluoride, Chloride u. s. w. verschiedener Elemente einen verschiedenen chemischen Charakter und infolgedessen das Bestreben, sich unter Bildung höherer Moleküleinheiten zu vereinigen. Einige Beispiele von Fluorosalzen mögen über die Natur der dadurch entstehenden Verbindungen orientieren:

$$\begin{matrix} Fl \\ FlB \\ Fl \end{matrix} + FlH = \begin{matrix} Fl \\ FlB \cdot FlH \\ Fl \end{matrix} \rightarrow [BFl_4]H$$

Borfluorwasserstoffsäure

$$\begin{matrix} Fl \\ FlFe \\ \\ \end{matrix} + 2KFl = \begin{matrix} Fl \\ FlFe \cdot \\ Fl \\ K \end{matrix} \quad FlK \rightarrow [FeFl_4]K_2$$

Kaliumeisenfluorür

$$\begin{matrix} Fl \\ FlAl \\ Fl \end{matrix} + 3NaFl = \begin{matrix} Fl \cdot FlNa \\ FlAl \cdot FlNa \\ Fl \cdot FlNa \end{matrix} \rightarrow [AlFl_6]Na_3$$

Kryolith

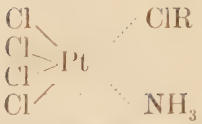
$$\begin{matrix} Fl \\ FlSiFl \\ Fl \end{matrix} + 2HFl = \begin{matrix} FlFl \cdot FlH \\ FlSi \cdot FlH \\ Fl \end{matrix} \rightarrow [SiFl_6]H_2$$

Kieselfluorwasserstoffsäure.

Daß die Bildung der Doppelhalogenide im Sinne obiger strukturellen Auffassungen vor sich geht, hat Werner z. B. an der Platinchlorwasserstoffsäure erschöpfend dargetan. Nachdem er bei der Verbindung

---

[1]) A. Werner, Neueren Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, S. 68f.



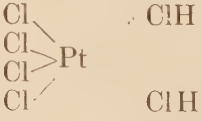
die direkte Bindung von NH_3 und ClR am Platin dadurch bewießen hat, daß die Chloratome einerseits nicht ionisiert sind und sich übereinstimmend miteinander verhalten, also direkt mit dem Platin gebunden sein müssen, andererseits aber sich durch gewisse Reagentien aus dem Molekül entfernen lassen, ohne die Ammoniakmoleküle in Mitleidenschaft zu ziehen, also nicht als Bindeglied zwischen Platin und Ammoniak wirken können, weist er auf die nahen Beziehungen dieser Verbindung zur Platinchlorwasserstoffsäure und ihrer Salze:

$$Cl_4Pt\begin{matrix}ClR\\NH_3\end{matrix} \qquad\qquad Cl_4Pt\begin{matrix}ClR\\ClR\end{matrix}$$

hin, die sich auch experimentell einfach nachweisen lassen; denn aus den Salzen der Platinchlorwasserstoffsäure kann man die anderen Verbindungstypen darstellen, z. B. aus dem Pyridinchloroplatinat die ein oder zwei Moleküle HCl weniger enthaltenden Verbindungen:

$$Cl_4Pt\begin{matrix}\cdot ClHPy\\\cdot ClHPy\end{matrix} \rightarrow Cl_4Pt\begin{matrix}\cdot Py\\\cdot ClHPy\end{matrix} \rightarrow Cl_4Pt\begin{matrix}\cdot Py\\\cdot Py\end{matrix}.$$

Daraus geht hervor, daß HCl in der Platinchlorwasserstoffsäure in derselben Weise gebunden sein muß wie Pyridin und Ammoniak in den Verbindungen Cl_4PtPy_2 und $Cl_4Pt\begin{matrix}ClR\\NH_3\end{matrix}$, d. h. am Platin. Der Platinchlorwasserstoffsäure kommt deshalb folgende Konstitutionsformel zu:



Die große Zahl und Mannigfaltigkeit der Halogenosalze ergibt sich aus folgender Zusammenstellung, in der jede der allgemeinen Formeln eine ganze Anzahl bekannter Beispiele umfaßt:

Fluorosalze: $(AlFl_6)R_3$; $(FeFl_6)R_3$; $(CrFl_6)R_3$; $(TlFl_6)R_3$; $(SnFl_6)R_2$; $(SiFl_6)R_2$; $(TiFl_6)R_2$; $(ZrFl_6)R_2$; $(CoFl_4)R_2$; $(NiFl_4)R_2$; $(BFl_4)R$; $(CuFl_4)R_2$ u. s. w.

Chlorosalze: $(PdCl_4)R_2$; $(CdCl_4)R_2$; $(CuCl_4)R_2$; $(ZnCl_4)R_2$; $(PtCl_4)R_2$; $(HgCl_4)R_2$; $(SnCl_4)R_2$; $(SbCl_4)R$; $(CuCl_3)R$; $(CdCl_3)R$; $(HgCl_3)R$; $(CuCl_5)R_3$; $(CuCl_6)R_4$; $(CdCl_6)R_4$; $(SnCl_6)R_4$; $(AuCl_4)R$; $(BiCl_4)R$; $(PtCl_6)R_2$; $(SrCl_6)R_2$; $(SnCl_6)R_2$; $(RhCl_6)R_3$; $(CrCl_6)R_3$; $(IrCl_6)R_3$ u. s. w.

Bromosalze: $(ZnBr_4)R_2$; $(PtBr_4)R_2$; $PdBr_4)R_2$; $(CuBr_4)R_2$; $(SnBr_4)R_2$; $(HgBr_4)R_2$; $(CdBr_3)R$; $(PtBr_6)R_2$; $(HgBr_2)R_2$; $(AlBr_4)R$; $(AuBr_4)R$; u. s. w.

Jodosalze: $(ZnJ_4)R_2$; $(AlJ_4)R$; $(AuJ_4)R$; $(PtJ_6)R_2$; $(PdJ_4)R_2$ u. s. w.

Die Analogie zwischen Sauerstoffsalzen und Halogenosalzen beschränkt sich jedoch nicht auf ihre allgemeine Bildungsgleichung, sondern kann bis in die Einzelheiten verfolgt werden, wie das Folgende zeigen soll.

Bekanntlich leiten sich von gewissen als Säureanhydride wirkenden Oxyden verschiedene Hydrate (Säuren) ab. So kann Phosphorsäureanhydrid je nach den Bedingungen ein, zwei oder auch drei Moleküle Wasser oder basischer Oxyde, unter Bildung scharf voneinander geschiedener Säuren, bezw. Salze, aufnehmen. Das gleiche Verhalten zeigen die Halogenverbindungen, die Fluoride weniger als die anderen Halogenverbindungen. Chlorkadmium vermag z. B.

ein, zwei oder vier, Zinkchlorid ein, zwei oder drei, Platinchlorid ein oder zwei Moleküle Alkalichlorid anzulagern, und die anderen als Anhydride von Halogenosäuren wirkenden Halogenide verhalten sich analog. Von demselben Halogenosäureanhydrid leiten sich somit verschiedene Halogenosäuren bezw. Halogenosalze ab, in vollkommener Übereinstimmung mit dem Verhalten der Sauerstoffverbindungen. Hervorgehoben sei noch, daß die Halogenide der positivsten Metalle, diejenigen des Cäsiums und Rubidiums, die höchsten Salzformen geben, was ebenfalls dem Verhalten der entsprechenden Oxyde bei der Bildung von Sauerstoffsalzen vollkommen entspricht. Untersucht man die stöchiometrischen Verhältnisse, in denen sich die Halogenide zu Halogenosalzen vereinigen, so fällt sofort auf, daß mit wenigen Ausnahmen die oberste Grenze der Vereinigung erreicht ist, wenn sechs Halogenatome an der Bildung des komplexen Säureradikals beteiligt sind. Dies geht aus der Zusammensetzung der Halogenosalze der zweiwertigen Elemente: Kadmium, und Blei, der dreiwertigen: Thallium, Chrom, Eisen, Iridium, Osmium, Rhodium und fast aller vierwertigen klar hervor.

Auch hier erscheint somit die Zahl sechs als eine stöchiometrische Grenzzahl, welche die Zusammensetzung der Verbindungen höherer Ordnung regelt.

Die Analogie zwischen den Sauerstoffsalzen und Halogenosalzen geht noch weiter. Bei den Sauerstoffsalzen sind die Verbindungen von Typus der Bichromate und der Pyrosulfate auf die Existenz polymerer, als Säureanhydride wirkender Oxyde zurückzuführen. Ganz ähnliche Verhältnisse finden sich nun auch bei den Halogenosalzen wieder, indem polymere Halogenide

die Rolle von Anhydriden von Halogenosäuren spielen können.

Trotzdem nämlich ein gewisser chemischer Gegensatz die Vereinigung einfacher Halogenide zu Halogenosalzen begünstigt, so ist dieser Gegensatz doch keine absolute Notwendigkeit. Es können sich vielmehr auch Moleküle desselben Halogenids zu komplexeren Verbindungen vereinigen und zwar unter Umständen zu sehr beständigen, wie man aus der Dampfdichte von Aluminiumchlorid, Eisenchlorid u. s. w. schließen kann. Die Bildung solcher di- und trimolekularer Halogenide wird sich nach denselben Regeln vollziehen, wie die Vereinigung chemisch verschiedener Halogenide. Dem Zusammentritt von Goldchlorid und Kaliumchlorid zu Kaliumchloroaurat:

$$\begin{matrix} \mathrm{Cl} \\ \mathrm{ClAu} \\ \mathrm{Cl} \end{matrix} + \mathrm{ClK} = \begin{matrix} \mathrm{Cl} \\ \mathrm{ClAu \cdot ClK} \\ \mathrm{Cl} \end{matrix}$$

wird die Entstehung von bimolekularem Goldchlorid aus zwei Molekülen des monomolekularen an die Seite zu stellen sein:

$$\begin{matrix} \mathrm{Cl} \\ \mathrm{ClAu} \\ \mathrm{Cl} \end{matrix} + \begin{matrix} \mathrm{Cl} \\ \mathrm{ClAu} \\ \mathrm{Cl} \end{matrix} = \begin{matrix} \mathrm{Cl} & \mathrm{Cl} \\ \mathrm{ClAu} \ldots & \mathrm{ClAu.} \\ \mathrm{Cl} & \mathrm{Cl} \end{matrix}$$

Diese polymolekularen Halogenide werden nun in gewissen Fällen ebenfalls als Anhydride von Halogenosäuren wirken können, wodurch die Existenz von Verbindungen der folgenden Art:
$K(Au_2Cl_7)$, $Rb(Sb_2Cl_7)$, $Cs_3Bi_2Cl_9$, $Cs_3As_2Cl_9$, $Rb_5Sb_3Cl_{14}$ u. s. w. eine einheitliche und zweckentsprechende Deutung findet. Die Bildung des Kaliumbichloroaurats wird man folgendermaßen formulieren können:

$$\begin{matrix} Cl & Cl \\ ClAu\cdot & ClAu \\ Cl & Cl \end{matrix} + ClK = \begin{matrix} Cl & Cl \\ ClAu\cdot & ClAu\cdot ClK. \\ Cl & Cl \end{matrix}$$

Einige Elemente zeichnen sich ganz besonders durch die Fähigkeit aus, Halogenosalze bilden zu können, die sich von polymeren Halogenosäurenanhydriden ableiten, so z. B. Quecksilber, dessen Chlorid vorzugsweise Chlorosalze von folgenden Typenformeln gibt:

$$Hg_2Cl_5R,\ Hg_3Cl_8R_2,\ Hg_5Cl_{11}R \text{ u. s. w.}$$

Sehr interessant liegen in dieser Beziehung die Verhältnisse beim Molybdänchlorür, welches nachgewiesenermaßen trimolekular ist: (Mo_3Cl_6), und dem Blomstrand den Namen Chloromolybdänchlorid gegeben hat. Von den sechs Chloratomen unterscheiden sich zwei durch ihre Reaktionsfähigkeit von den vier anderen, indem sie beim Behandeln der Verbindung mit verdünntem Alkali durch Hydroxyl ersetzt werden. Es ist wahrscheinlich, daß die vier wenig reaktionsfähigen Chloratome am Aufbau des komplexen Radikals beteiligt sind, während die beiden reaktionsfähigen daran nicht teilnehmen. Das Chloromolybdänchlorid kann als Anhydrid einer Chlorosäure wirken, indem es zwei Moleküle Alkalichlorid aufnimmt und dabei in Salze von der Formel $(Mo_3Cl_6)R_2$ übergeht.

Die soeben charakterisierte Eigentümlichkeit der Halogenverbindungen bestimmter Elemente, sich in bevorzugtem Maße in polymerer Form am Aufbau von Halogenosalzen zu beteiligen, entspricht auch wieder dem ganz analogen Verhalten gewisser Oxyde, wie z. B. demjenigen des Chromtrioxyds, des Molybdäntrioxyds und des Wolframtrioxyds.

Eine weitere Analogie zwischen Sauerstoffsalzen

und Halogenosalzen zeigt sich in ihrem Verhalten gegen Wasser. Während bekanntlich Neutralsalze in wässeriger Lösung elektrolytische Dissoziation erfahren, werden andere Sauerstoffsalze hydrolytisch gespalten, d. h. es wird, formal gesprochen, das basische Oxyd im Doppeloxyd durch Wasser ersetzt. Auch bei den Halogenosalzen tritt dasselbe ein. Die einen, wie z. B. Alkalichloroplatinat, dissoziieren in wässeriger Lösung in die Jonen:

$$[PtCl_6]R_2 \rightarrow [PtCl_4]^{--} \text{ und } 2R^+,$$

während andere durch Wasser zerlegt werden, unter Ersatz des basischen Chlorids durch Wasser, z. B.

$$[CuCl_3]K + H_2O = CuCl_2(OH_2) + KCl.$$

Durch obige Entwickelungen wird die durchgehende Analogie zwischen Sauerstoff- und Halogenosalzen dargetan. Daß in bezug auf spezielle Konstitutionsverhältnisse sowohl bei den Halogenosalzen als auch bei den Sauerstoffsalzen noch zahlreiche Einzelfragen zu erledigen sind, ist nicht zu bezweifeln; dadurch wird aber am Gesamtbilde der besprochenen Verbindungen höherer Ordnung nichts mehr geändert werden, sondern es werden nur einzelne Teile desselben eine vollendetere Gestalt annehmen.

Die von A. Gutbier und seinen Mitarbeitern bisher ausgeführten Arbeiten haben als eine glänzende Stütze für die Werner'sche Theorie zu gelten, denn in allen Fällen ließ sich höchstens die Koordinationszahl sechs nachweisen; daher war es für uns von Interesse, auch beim Ruthenium gleiche Untersuchungen auszuführen, zumal mit Ausnahme des von Renz beschriebenen Chinolinsalzes überhaupt noch nichts über Halogenosalze, Verbindungen höherer Ordnung zwischen den

Ruthenium halogeniden und den Halogenhydraten aliphatischer Basen bekannt geworden war.

Ausgehend von den Ruthen-i-halogeniden RuX_3 hätten wir durch Addition zweier Moleküle eines Halogenhydrats einer aliphatischen Basis, z. B. CH_3NH_2. HX, zu Verbindungen höherer Ordnung der Konstitution

$$[RuX_5]CH_3NH_3,$$

also zu einem Methylammoniumpentahalogenoruthen-i-at[1]) gelangen müssen, welches dann nach der Gutbier-Krell'schen Reaktion durch Aufnahme von Halogen in das Halogenosalz

$$[RuX_6]CH_3NH_3,$$

Methylammoniumhexahalogenoruthen-e-at hätte übergehen müssen.

Wir wählten als Ausgangssubstanz eine für derartige Untersuchungen besonders empfehlenswerte aliphatische Base, das Äthylendiamin, welches wir im

[1]) Nomenklatur nach Werners N. Ansch. d. anorg. Ch., S. 73:

1. Die salzartigen Verbindungen höherer Ordnung werden in ihrem Namen durch die Endung „at" gekennzeichnet.

2. Die Valenz des Zentralatoms des Säureradikals wird im Namen der Verbindung durch übereinstimmende Buchstaben oder Endungen ausgedrückt:

MeX	a-	Verbindung	(einwertig),
MeX_2	o-	„	(zweiwertig),
MeX_3	i-	„	(dreiwertig),
MeX_4	e-	„	(vierwertig),
MeX_5	an-	„	(fünfwertig),
MeX_6	on-	„	(sechswertig),
MeX_7	in-	„	(siebenwertig),
MeX_8	en-	„	(achtwertig).

3. Die mit dem Zentralatome des Säurerestes vereinigten Komponenten werden vor dem Namen des Zentralatoms gesetzt.

Zustande höchster Reinheit von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen.

Als wir nun diese Base mit Halogenwasserstoffsäure in die entsprechenden Halogenhydrate übergeführt und mit den reinen, nach dem oben geschilderten Verfahren dargestellten Rutheniumhalogeniden bei Gegenwart von Halogenwasserstoffsäure zusammenbrachten, schied sich ein prächtig kristallisiertes Produkt aus, welches, sowohl aus verdünnter Halogenwasserstoffsäure, als aus Wasser, als aus alkoholischer Halogenwasserstoffsäure umkristallisiert, eine ganz merkwürdige chemische Zusammensetzung zeigte.

Das Salz entsprach der Zusammensetzung

$$[RuX_7]\ (enH)_2,$$

war also nicht das erwartete Pentahalogenoruthen-i-at, sondern ein Diäthylendiammoniumheptahalogenoruthen-i-at, d. h. anstatt ein Molekül halogenwasserstoffsaures Äthylendiamin hatten sich 2 Moleküle mit einem Molekül Rutheniumhalogenid zu einem Halogenosalz vereinigt.

Dieselbe Reaktion wurde auch mit den Halogenhydraten des Propylendiamins, des Methylamins und Äthylamins beobachtet, und da alle diese Produkte beim Umkristallisieren ihre chemische Zusammensetzung nicht veränderten, muß angenommen werden, daß die Rutheniumhalogenide aliphatischen Basen gegenüber eine durch die Werner'sche Theorie nicht erklärbare Neigung zur Bildung von anormal zusammengesetzten Halogenosalzen besitzen[1]).

[1]) Sofort angestellte Versuche ergaben, daß auch noch ein anderes dreiwertiges Element, nämlich das Gold, imstande ist, mit Propylendiaminhalogenhydrat derartige anormal zusammengesetzte Halogenosalze zu bilden, über die ich im experimentellen Teil berichten werde.

Wie sich bei den aliphatischen Diaminen zwei Moleküle des Halogenhydrats vereinigten, so traten bei den aliphatischen Monaminen vier Moleküle Halogenhydrat mit einem Molekül Rutheniumhalogenid zu Verbindungen höherer Ordnung zusammen.

Die beabsichtigte physikalisch-chemische Untersuchung führte leider durch die bei allen Platinmetallen bekannte und auch beim Ruthenium wieder aufgefundene äußerst leichte Zersetzlichkeit der höheren Halogenosalze durch Wasser in verdünnter Lösung nicht zum Ziele; so müssen wir denn auf eine Interpretation dieser außerordentlich interessanten und merkwürdigen Vorgänge so lange noch verzichten, bis die im hiesigen Laboratorium von anderer Seite in Angriff genommene Untersuchung vollkommenes Licht auf den chemischen Bau dieser Verbindungen geworfen hat.

Noch merkwürdiger gestalteten sich nun aber die Verhältnisse, als ich, den von A. Gutbier und A. Krell ausgeführten Untersuchungen über Pallad-e-halogenide folgend, auf die in der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure gelösten Heptachlororuthen-i-ate Halogen einwirken ließ.

Nach der Tatsache, daß an Stelle der erwarteten Pentahalogenosalze Heptahalogenoderivate erhalten wurden, müßte nun angenommen werden, daß durch Aufnahme von Halogen die Heptahalogenosalze in Oktohalogenosalze übergehen würden, denen also demgemäß die Konstitution

$$[RuX_8](enH)_2$$

zukommen müßte.

Unter der Einwirkung des Halogens schieden sich aus den Lösungen der Heptahalogenosalze sofort

schwerlösliche, durch prächtige Färbung ausgezeichnete Niederschläge ab, die nun ihrerseits eine außerordentliche Beständigkeit zeigten, sich in Wasser selbst beim Erwärmen ohne augenscheinlich tiefergehende Zersetzung auflösen ließen und aus der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure umkristallisiert werden konnten.

Oktohalogenosalze wurden nicht erhalten, sondern jetzt zeigte sich wieder ein für die Wernersche Theorie außerordentlich günstig wirkendes Moment:

Unter der Einwirkung des Halogens wurde nämlich ein Molekül des Halogenhydrats der Base abgespalten, intermediär also ein Pentahalogenosalz gebildet, das nun, seinerseits Halogen addierend, sich in das außerordentlich beständige Hexahalogenoruthen-e-at verwandelte, in dem wir also, wie auch die Werner'sche Theorie vorausgesagt, die Koordinationszahl sechs wieder antrafen.

Durch die oben erwähnte, im Anschluß an meine Arbeit aufgenommene Untersuchung wurde ich verhindert, mich weiter mit dem Studium der Heptahalogenosalze zu befassen, dagegen habe ich die Hexahalogenoruthen-e-ate aliphatischer Ammoniumbasen eingehend untersucht und werde darüber im experimentellen Teile ausführlich berichten; hier sei nur kurz angegeben, in welcher Weise ich diese neuen Salze dargestellt habe.

Die betreffende Ruthen-i-halogenidlösung wurde durch Sättigung mit dem Halogen in die Ruthen-e-halogenidlösung verwandelt und dieser das entsprechende Halogenhydrat, in Halogenwasserstoffsäure gelöst, zugegeben; die sich sofort ausscheidenden Hexahalogenoruthen-e-ate wurden nach dem Abfiltrieren,

wenn nötig, d. h. wenn sie sich infolge zu großer Konzentration amorph niedergeschlagen hatten, aus Halogenwasserstoffsäure umkristallisiert und an der Luft getrocknet.

Wenn wir davon absehen, daß die einfachen Verhältnisse, welche sonst bei Verbindungen der Halogenosalze organischer Basen mit den Halogeniden der Platinmetalle eintreten, beim Ruthenium merkwürdigerweise nicht aufgefunden wurden, so spricht doch die Tatsache, daß in den höchsten Halogenosalzen die Koordinationszahl sechs wieder auftritt, dafür daß unsere Untersuchung wiederum eine Stütze für A. Werners Koordinationslehre, die so überaus befruchtend auf die modernen Anschauungen der anorganischen Chemie gewirkt hat, bildet.

Experimenteller Teil.

Nachdem über die Bereitung der Analysensubstanz im theoretischen Teil schon das Notwendige gesagt worden ist, beschränke ich mich hier auf eine kurze Beschreibung der erhaltenen Produkte und Angabe der Analysenresultate.

1. Äthylendiammoniumheptachlororuthen-i-at

$$RuCl_7 \cdot 2(C_2H_4N_2H_6) = RuCl_7C_4H_{20}N_4.$$

Versetzt man eine mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuerte Rutheniumtrichloridlösung in der Kälte tropfenweise mit einer 30%igen Lösung von Äthylendiaminchlorhydrat in Wasser, so scheidet sich ein rot gefärbter Niederschlag ab, der aus verdünnter Salzsäure in roten bis braunroten, beim Betrachten im Mikroskop einheitlich erscheinenden, glitzernden kleinen Nadeln und Blättchen kristallisiert.

Dasselbe Produkt entsteht in Gestalt rotgefärbter Kristalle, wenn man den beim Einengen von Rutheniumtrichloridlösung mit Äthylendiaminchlorhydrat entstandenen Kristallbrei aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert.

Lufttrocken analysiert ergaben sich für verschiedene Proben der Substanz, die teils aus Wasser, teils aus verdünnter Salzsäure, teils aus verdünnter alkoholischer Salzsäure umkristallisiert worden waren, folgende Resultate[1]):

[1]) Die entsprechenden Goldderivate wurden in Gestalt von goldgelb gefärbten Blättchen bezw. rotgold gefärbten Nadeln erhalten, aus verdünnter Halogenwasserstoffsäure umkristallisiert und mit folgendem Erfolge analysiert:

1. Äthylendiammoniumheptachloroaur-i-at $AuCl_7C_4H_{20}N_4$.
(Goldgelb gefärbte Blättchen.)

1. 0,2570 g Substanz ergaben 0,0879 g = 34,2 % Au.
2. 0,1846 g „ „ 0,0635 g = 34,39 „ „
3. 0,2020 g „ „ 0,0695 g = 34,8 „ „
4. 0,1257 g „ „ 0,0434 g = 34,53 „ „
5. 0,1068 g „ „ 0,0368 g = 34,45 „ „
6. 0,2240 g „ „ 0,0775 g = 34,59 „ „
7. 0,1727 g „ „ 0,0597 g = 34,56 „ „

8. 0,1015 g Substanz lieferten bei 13° und 717 mm Druck 9,1 ccm = 10,09 % N.

9. 0,1522 g Substanz gaben 0,0511 g CO_2 = 9,15 % C und 0,0514 g H_2O = 3,78 % H.

Berechnet für $AuCl_7C_4H_{20}N_4$: 34,49 % Au; 9,82 % N; 8,39 % C; 3,88 % H.

2. Propylendiammoniumheptachloroaur-i-at
$AuCl_7 \cdot 2(C_3H_5N_2H_6) = AuCl_7C_6H_{22}N_4$
ist von rotgelber Farbe und liefert beim Zerreiben ein gelbes Pulver.

1. 0,1980 g Substanz ergaben 0,0653 g = 32,9 % Au.
2. 0,1540 g „ „ 0,0516 g = 33,5 „ „
3. 0,1090 g „ „ 0,0359 g = 32,93 „ „

1. 0,1235 g Substanz ergaben 0,0264 g = 21,38 % Ru.
2. 0,0920 g „ „ 0,0197 g = 21,41 „ „
3. 0,1934 g „ „ 0,0400 g = 20,68 „ „
4. 0,0921 g „ „ 0,0193 g = 20,96 „ „
5. 0,1673 g „ „ 0,0351 g = 20,98 „ „
6. 0,1436 g „ „ 0,0300 g = 20,89 „ „
7. 0,1629 g „ „ 0,0340 g = 20,87 „ „
8. 0,3728 g „ „ 0,0779 g = 20,89 „ „
9. 0,1499 g „ „ 0,0326 g = 21,75 „ „
10. 0,3009 g „ „ 0,0651 g = 21,63 „ „
11. 0,3518 g „ „ 0,0787 g = 22,37 „ „
12. 0,2038 g „ „ 0,0438 g = 21,49 „ „
13. 0,0714 g lieferten bei 15° C. und 743 mm Druck 6,8 ccm = 11,04 % N.
14. 0,1523 g Substanz lieferten bei 20° C. und 738 mm Druck 16,2 ccm = 12,03 % N.
15. 0,1921 g Substanz lieferten bei 18° C. und 742 mm Druck 20,1 ccm = 11,98 % N.
16. 0,2238 g Substanz lieferten bei 21° C. und 739 mm Druck 23,7 ccm = 11,96 % N.
17. 0,3233 g Substanz lieferten bei 18° C und 741,5 mm Druck 33,4 ccm = 11,82 % N.
18. 0,2259 g Substanz ergaben 0,0927 g H_2O = 4,59 % H.

Berechnet für $RuCl_7C_4H_{20}N_4$: 21,44 % Ru, 11,84 % N, 4,25 % H.

Wie alle anderen Heptahalogenoruthen-i-ate, ist das Salz leicht löslich in Wasser, verdünnter Salzsäure

4. 0,1571 g Substanz ergaben 0,0523 g = 33,29 % Au.
5. 0,1263 g „ „ 0,0418 g = 33,09 „ „
6. 0,1042 g Substanz lieferten bei 13,5° C und 717 mm Druck 8,7 ccm = 9,38 % N.

Berechnet für $AuCl_7 \cdot C_6H_{22}N_2$: 33,10 % Au; 9,43 % N.

und verdünnter alkoholischer Salzsäure, schwer löslich in konzentrierter Salzsäure und unlöslich in Alkohol, durch welchen es aus seinen Lösungen gefällt wird.

Behandelt man die Lösung des Salzes in mäßig verdünnter Salzsäure, und zwar in gesättigter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit gasförmigem Chlor so, daß der Chlordampf über die Flüssigkeit streicht, also durch seine Schwere nur nach und nach mit dem Salze in Berührung kommt, so scheidet sich alsbald:

Äthylendiammoniumhexachlororuthen-e-at

$$RuCl_6C_2H_4N_2H_6 = RuCl_6C_2H_{10}N_2$$

in Gestalt glänzend grüngefärbter Nadeln ab, welche, mit dem Mikroskop betrachtet, das Licht mit violettroter Farbe durchlassen. Letztere Eigenschaft kommt allen Hexachlororutheneaten zu.

Das Salz löst sich schon in kalter verdünnter Salzsäure leicht, von heißer wird es in großer Menge aufgenommen und aus der gesättigten Lösung durch Chlorgas in schönen glänzenden, bräunlich gefärbten Blättchen wieder ausgeschieden; von Wasser wird das Salz, wie alle entsprechenden, sehr leicht mit rotbrauner Farbe aufgenommen, beim Erwärmen färbt sich die Lösung unter Zersetzung braun.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1. 0,1418 g Substanz ergaben 0,0379 g = 26,73 % Ru.
2. 0,2778 g „ „ 0,0746 g = 26,85 „ „
3. 0,1239 g „ „ 0,0334 g = 26,96 „ „
4. 0,1102 g „ „ 0,0296 g = 26,86 „ „
5. 0,1892 g „ „ 0,0510 g = 26,96 „ „
6. 0,1087 g „ „ 0,0291 g = 26,77 „ „
7. 0,1588 g „ „ 0,0429 g = 27,02 „ „

8. 0,1209 g Substanz ergaben 0,0325 g = 26,88 % Ru.
9. 0,1144 g „ „ 0,0308 g = 26,92 „ „
10. 0,1464 g Substanz lieferten bei 24° C. und 737 mm Druck 9,8 ccm = 7,46 % N.
11. 0,1394 g Substanz lieferten bei 20° C. und 728 mm Druck 9,4 ccm = 7,52 % N.
12. 0,1272 g Substanz lieferten bei 21° C. und 740 mm Druck 8,3 ccm = 7,38 % N.

Berechnet für $RuCl_6C_2H_{10}N_2$: 27,01 % Ru; 7,46 % N.

Äthylendiammoniumheptabromoruthen-i-at

$RuBr_7 \cdot 2(C_2H_4N_2H_6) = RuBr_7C_4H_{20}N_4$

wurde in gleicher Weise wie die erwähnte Chlorverbindung nach und nach in Gestalt schöner dunkler, fast schwarz gefärbter, glänzender Blättchen erhalten und aus verdünnter Bromwasserstoffsäure umkristallisiert.

1. 0,1652 g Substanz ergaben 0,0215 g = 13,01 % Ru.
2. 0,2466 g „ „ 0,0320 g = 12,98 „ „
3. 0,1359 g „ „ 0,0176 g = 12,95 „ „
4. 0,1163 g „ „ 0,0150 g = 12,89 „ „
5. 0,1275 g „ „ 0,0165 g = 12,94 „ „
6. 0,0982 g „ „ 0,0128 g = 13,04 „ „
7. 0,1504 g „ „ 0,0195 g = 12,96 „ „
8. 0,1250 g Substanz lieferten bei 20° C. und 729 mm Druck 8,2 ccm = 7,33 % N.
9. 0,2064 g Substanz gaben 0,0458 g CO_2 = 6,05 % C und 0,0522 g H_2O = 2,82 % H.

Berechnet für $RuBr_7C_4H_{20}N_4$: 12,97 % Ru; 7,14 % N; 6,11 % C; 2,56 % H.

Äthylendiammoniumhexabromoruthen-e-at

$RuBr_6 \cdot C_2H_4N_2H_6 = RuBr_6 \cdot C_2H_{10}N_2$

schied sich aus der Lösung des soeben beschriebenen Heptabromoruthen-i-ats in Gestalt schwer löslicher

schwarzgefärbter glänzender Nadeln ab, als Bromdampf auf die Oberfläche der Lösung geleitet wurde. Auch hierbei empfiehlt es sich, die Temperatur niedrig zu erhalten.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1. 0,3633 g Substanz enthielten 0,0592 g = 16,29 % Ru.
2. 0,1534 g „ „ 0,0250 g = 16,29 „ „
3. 0,0811 g „ „ 0,0131 g = 16,16 „ „
4. 0,1205 g „ „ 0,0188 g = 15,6 „ „
5. 0,1182 g „ „ 0,0194 g = 16,41 „ „
6. 0,4382 g „ „ 0,0718 g = 16,38 „ „
7. 0,1384 g „ „ 0,0225 g = 16,26 „ „
8. 0,1009 g „ „ 0,0161 g = 15,95 „ „
9. 0,2030 g „ „ 0,0324 g = 15,96 „ „
10. 0,2534 g Substanz lieferten bei 12,5° C. und 713 mm Druck 10,1 ccm = 4,47 % N.
11. 0,1291 g Substanz lieferten bei 24° C. und 737 mm Druck 5,2 ccm = 4,48 % N.
12. 0,1046 g Substanz gaben 0,0168 g CO_2 = 4,38 % C und 0,0184 g H_2O = 1,96 % H.

Berechnet für $RuBr_6C_2H_{10}N_2$: 15,96 % Ru; 4,36 % N; 3,73 % C; 1,57 % H.

Propylendiammoniumheptachlororuthen-i-at

$RuCl_7 2 \cdot (C_3H_5N_2H_6) = RuCl_7C_6H_{22}N_4$

wurde auf die gleiche Weise wie das beschriebene Äthylensalz erhalten als ein roter Niederschlag, der aus verdünnter Salzsäure in purpurrot gefärbten glitzernden Blättchen und Nadeln kristallisiert, und lieferte folgende Analysenresultate:

1. 0,1020 g Substanz enthielten 0,0206 g = 20,19 % Ru.
2. 0,1305 g „ „ 0,0263 g = 20,15 „ „
3. 0,1416 g „ „ 0,0285 g = 20,13 „ „

4. 0,1658 g Substanz lieferten bei 12° C. und 713 mm Druck 17,5 ccm = 11,86% N.
5. 0,1412 g Substanz gaben 0,0723 g CO_2 = 13,97% C und 0,0614 H_2O = 4,86% H.
6. 0,1526 g Substanz gaben 0,2982 g AgCl = 49,32% Cl.

Berechnet für $RuCl_7 \cdot C_4H_{22}N_4$: 20,33% Ru; 11,23% N; 14,39% C; 4,43% H; 49,6% Cl.

Aus der Lösung dieses Salzes scheidet Chlor das

Propylendiammoniumhexachlororuthen-e-at

$$RuCl_6C_3H_5N_2H_6 = RuCl_6C_3H_{11}N_2$$

in Gestalt grünschwarz gefärbter Nadeln ab, die am besten gewonnen werden, wenn man die Lösung in schmelzendes Eis stellt.

1. 0,0742 g Substanz ergaben 0,0191 g = 25,74% Ru.
2. 0,1 g „ „ 0,0257 g = 25,7 „ „
3. 0,0864 g „ „ 0,0222 g = 25,7 „ „
4. 0,1011 g „ „ 0,0262 g = 25,93 „ „
5. 0,1527 g „ „ 0,0396 g = 25,93 „ „
6. 0,0950 g „ „ 0,0243 g = 25,58 „ „
7. 0,1382 g „ „ 0,0359 g = 25,98 „ „
8. 0,2495 g „ „ 0,0648 g = 25,97 „ „
9. 0,0753 g Substanz lieferten bei 9° C. und 721 mm Druck 5,1 ccm = 7,78% N.
10. 0,1012 g Substanz gaben 0,0363 g CO_2 = 9,78% C und 0,0306 g H_2O = 3,38% H.

Berechnet für $RuCl_6 \cdot C_3H_{11}N_2$: 26,10% Ru; 7,21% N; 9,24% C; 2,85% H.

Propylendiammoniumheptabromoruthen-i-at

$$RuBr_72(C_3H_5N_2H_6) = RuBr_7C_6H_{22}N_4,$$

das unter gleichen Umständen wie die beschriebenen Salze erhalten wurde, bildet, aus verdünnter Brom-

wasserstoffsäure umkristallisiert, schwarzgefärbte, meist zu Zwillingen vereinte schön ausgebildete Nadeln.

1. 0,1158 g Substanz ergaben 0,0155 g = 13,38 % Ru.
2. 0,1199 g „ „ 0,0162 g = 13,50 „ „
3. 0,2690 g „ „ 0,0346 g = 12,86 „ „
4. 0,1980 g Substanz lieferten bei 13° C. und 712 mm Druck 11,1 ccm = 6,28 % N.
5. 0,2400 g Substanz lieferten bei 12° C. und 712 mm Druck 14,5 ccm = 6,78 % N.
6. 0,3610 g Substanz gaben 0,1130 g CO_2 = 8,51 % C und 0,0948 g H_2O = 2,93 % H.
7. 0,0694 g ergaben 0,1134 g AgBr = 69,53 % Br.
8. 0,1556 g ergaben 0,2500 g AgBr = 68,37 % Br.

Berechnet für $RuBr_2C_6H_{22}N_4$: 12,53 % Ru; 6,92 % N; 8,87 % C; 2,73 % H; 68,95 % Br.

Propylendiammoniumhexabromoruthen-e-at

$$RuBr_6C_3H_5N_2H_6 = RuBr_6C_3H_{11}N_2$$

wird durch Bromdampf aus der Lösung des soeben beschriebenen Produktes als bläulichschwarz gefärbter Niederschlag abgeschieden, der nach der Betrachtung unter dem Mikroskop aus ebenso gefärbten Nadeln besteht und folgende Analysenresultate ergab:

1. 0,1227 g Substanz enthielten 0,0193 g = 15,73 % Ru.
2. 0,1073 g „ „ 0,0164 g = 15,22 „ „
3. 0,1226 g „ „ 0,0190 g = 15,5 „ „
4. 0,15 g „ „ 0,0233 g = 15,69 „ „
5. 0,1935 g „ „ 0,0304 g = 15,71 „ „
6. 0,1739 g „ „ 0,0276 g = 15,87 „ „
7. 0,3147 g ergaben 0,0487 g H_2O = 1,73 % H.

Berechnet für $RuBr_6C_3H_{11}N_2$: 15,49 % Ru; 1,69 % H.

Methylammoniumheptachlororuthen-i-at

$RuCl_7 \cdot 4(CH_3NH_3) = RuCl_7C_4H_{24}N_4$.

Der beim Vermischen der Lösungen ausgeschiedene Kristallbrei liefert beim Umkristallisieren aus wenig verdünnter Salzsäure dunkelrotbraun gefärbte, glänzende Nadeln, die, wie alle anderen Produkte, lufttrocken analysiert wurden.

1. 0,1516 g Substanz ergaben 0,0325 g = 21,44 % Ru.
2. 0,0397 g „ „ 0,0085 g = 21,38 „ „
3. 0,1101 g „ „ 0,0238 g = 21,62 „ „
4. 0,3535 g „ „ 0,0753 g = 21,31 „ „
5. 0,1004 g „ „ 0,0215 g = 21,41 „ „
6. 0,0688 g „ „ 0,0149 g = 21,66 „ „
7. 0,2258 g „ „ 0,0487 g = 21,58 „ „
8. 0,2314 g „ „ 0,0495 g = 21,39 „ „
9. 0,1615 g „ „ 0,0344 g = 21,3 „ „
10. 0,2234 g „ „ 0,0474 g = 21,22 „ „
11. 0,2788 g „ „ 0,0593 g = 21,27 „ „
12. 0,126 g „ „ 0,0272 g = 21,59 „ „
13. 0,1404 g „ „ 0,03 g = 21,37 „ „
14. 0,0992 g „ „ 0,0211 g = 21,27 „ „
15. 0,1936 g „ „ 0,0425 g = 21,95 „ „
16. 0,098 g „ „ 0,021 g = 21,43 „ „
17. 0,1002 g Substanz lieferten bei 18° C. und 742,5 mm Druck 10,5 ccm = 12,01 % N.
18. 0,1879 g Substanz lieferten bei 18° C. und 740 mm Druck 19,9 ccm = 11,98 % N.
19. 0,2765 g Substanz lieferten bei 22° C. und 744 mm Druck 28,7 ccm = 11,75 % N.
20. 0,1325 g lieferten bei 22° C. und 743 mm Druck 13,6 ccm = 11,61 % N.
21. 0,2621 g Substanz gaben 0,0987 g CO_2 = 10,27 % C und 0,124 g H_2O = 5,29 % H.

Berechnet für $RuCl_2C_4H_{24}N_4$: 21,31 % Ru; 11,77 % N; 10,06 % C; 5,07 % H.

Durch Einwirkung von Chlor auf die gesättigte verdünnte salzsaure Lösung des Salzes bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich das

Methylammoniumhexachlororuthen-e-at

$RuCl_6 \cdot 2\,(CH_3NH_3) = RuCl_6C_2H_{12}N_2$

in Gestalt dunkelgrünlichbraun gefärbter sechseckiger Blättchen ab, deren Analysenresultate folgen:

1. 0,1663 g Substanz enthielten 0,0446 g = 26,82 % Ru.
2. 0,1629 g „ „ 0,0454 g = 27,5 „ „
3. 0,122 g „ „ 0,0318 g = 26,07 „ „
4. 0,201 g „ „ 0,0542 g = 25,97 „ „
5. 0,1502 g „ „ 0,0405 g = 26,96 „ „
6. 0,108 g „ „ 0,0295 g = 27,31 „ „
7. 0,0836 g „ „ 0,0226 g = 27,03 „ „
8. 0,1972 g „ „ 0,0537 g = 27,23 „ „
9. 0,2708 g „ „ 0,0734 g = 27,1 „ „
10. 0,2903 g „ „ 0,0791 g = 27,25 „ „
11. 0,3536 g „ „ 0,0941 g = 26,61 „ „
12. 0,2006 g „ „ 0,054 g = 26,92 „ „
13. 0,2222 g „ „ 0,0608 g = 27,37 „ „
14. 0,1661 g „ „ 0,0453 g = 27,27 „ „
15. 0,1819 g „ „ 0,0491 g = 26,99 „ „
16. 0,1093 g „ „ 0,0295 g = 26,99 „ „
17. 0,0148 g Substanz lieferten bei 14,5° C. und 712 mm Druck 3,2 ccm = 7,94 % N.
18. 0,1679 g Substanz lieferten bei 24° C. und 742 mm Druck 11,6 ccm = 7,74 % N.
19. 0,1359 g Substanz lieferten bei 16° C. und 742 mm Druck 8,9 ccm = 7,55 % N.

20. 0,1993 g Substanz lieferten bei 22° C. und 743 mm Druck 13 ccm = 7,38 % N.

Berechnet für $RuCl_6C_2H_{12}N_2$: 26,86 % Ru; 7,42 % N.

Methylammoniumhexabromoruthen-e-at

$RuBr_6 \cdot 2\,(CH_3NH_3) = RuBr_6C_2H_{12}N_2$

wird in der beschriebenen Weise dargestellt und bildet schwarzgefärbte, glitzernde Blättchen:

1. 0,1019 g Substanz ergaben 0,0162 g = 15,89 % Ru.
2. 0,1192 g „ „ 0,0191 g = 16,02 „ „
3. 0,158 g „ „ 0,0252 g = 15,95 „ „
4. 0,1902 g „ „ 0,0304 g = 15,98 „ „
5. 0,1648 g „ „ 0,026 g = 15,77 „ „
6. 0,2081 g „ „ 0,0332 g = 15,95 „ „
7. 0,1468 g „ „ 0,0234 g = 15,94 „ „
8. 0,1125 g „ „ 0,0181 g = 16,09 „ „
9. 0,1727 g „ „ 0,0278 g = 16,10 „ „
10. 0,1051 g „ „ 0,0167 g = 15,89 „ „
11. 0,1236 g Substanz lieferten bei 9° C. und 716 mm Druck 4,85 ccm = 4,47 % N.
12. 0,0915 g Substanz gaben 0,0154 g CO_2 = 4,5 % C und 0,0194 g H_2O = 2,3 % H.

Berechnet für $RuBr_6C_2H_{12}N_2$: 15,75 % Ru; 4,35 % N; 3,72 % C; 1,87 % H.

Dimethylammoniumhexachlororuthen-e-at

$RuCl_6C_4H_{16}N_2$

erhält man in Gestalt von prächtig glitzernden, tief dunkelgrün gefärbten Nadeln:

1. 0,1404 g Substanz enthielten 0,0348 g = 24,86 % Ru.
2. 0,1 g „ „ 0,0256 g = 25,6 „ „
3. 0,123 g „ „ 0,0307 g = 24,96 „ „
4. 0,1362 g „ „ 0,034 g = 24,97 „ „

5. 0.1127 g Substanz enthielten 0,0281 g = 24,93 % Ru.
6. 0,1259 g „ „ 0,0314 g = 24,94 „ „
7. 0,1907 g „ „ 0,0475 g = 24,91 „ „
8. 0,104 g „ „ 0,0261 g = 25,09 „ „
9. 0,1207 g Substanz lieferten bei 10,5° C. und 717 mm Druck 7,4 ccm = 7,12 % N.
10. 0.2938 g Substanz lieferten bei 16° C und 740 mm Druck 17,9 ccm = 7,0 % N.

Berechnet für $RuCl_6 \cdot C_4H_{16}N_2$: 25.04 % Ru; 6,91 % N.

Dimethylammoniumhexabromoruthen-e-at

$RuBr_6C_4H_{16}N_2$

bildet blauschwarz gefärbte, fein verfilzte Nadeln:

1. 0.124 g Substanz ergaben 0,0182 g = 14,68 % Ru.
2. 0,1938 g „ „ 0,0289 g = 14,91 „ „
3. 0,1118 g „ „ 0,0176 g = 15,74 „ „
4. 0,1324 g „ „ 0,0209 g = 15,78 „ „
5. 0,1635 g „ „ 0,0244 g = 14,92 „ „
6. 0,132 g „ „ 0,0198 g = 15,0 „ „
7. 0,1202 g „ „ 0,0185 g = 15,34 „ „
8. 0,2625 g „ „ 0,0393 g = 14,97 „ „
9. 0,1099 g „ „ 0,0166 g = 15,1 „ „

Berechnet für $RuBr_6C_4H_{16}N_2$: 15,09 % Ru.

Trimethylammoniumhexachlororuthen-e-at

$RuCl_6C_6H_{20}N_2$

bildet tief dunkle, fast schwarzgefärbte Nadeln:

1. 0,134 g Substanz enthielten 0,0318 g = 23,73 % Ru.
2. 0,1416 g „ „ 0,0335 g = 23,66 „ „
3. 0,0916 g „ „ 0,0218 g = 23,79 „ „
4. 0,1837 g „ „ 0,0435 g = 23,67 „ „
5. 0,1211 g „ „ 0,0286 g = 23,62 „ „

6. 0,1578 g Substanz enthielten 0,0366 g = 23,19 % Ru.
7. 0,1799 g „ „ 0,0422 g = 23,46 „ „

Berechnet für $RuCl_6C_6H_{20}N_2$: 23,4 % Ru.

Trimethylammoniumhexabromoruthen-ε-at

$RuBr_6C_6H_{20}N_2$

scheidet sich in Form von blauschwarzen, fein verfilzten Nadeln ab.

1. 0,1049 g Substanz ergaben 0,0149 g = 14,2 % Ru.
2. 0,1623 g „ „ 0,0228 g = 14,05 „ „
3. 0,12 g „ „ 0,0168 g = 14,0 „ „
4. 0,0988 g „ „ 0,0148 g = 14,98 „ „
5. 0,359 g „ „ 0,0546 g = 15,2 „ „

Berechnet für $RuBr_6C_6H_{20}N_2$: 15,2 % Ru.

Äthylammoniumheptachlororuthen-i-at

$RuCl_7C_8H_{32}N_4$

schied sich beim Einengen der vermischten Lösungen in Gestalt prächtig glänzender, rotbraun gefärbter, federförmiger Nadeln ab, die, aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert und gewaschen, nach dem Trocknen an der Luft aus kleinen unregelmäßigen Platten bestanden.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

1. 0,1452 g Substanz enthielten 0,0282 g = 19,43 % Ru.
2. 0,1844 g „ „ 0,0352 g = 19,09 „ „
3. 0,0904 g „ „ 0,0176 g = 19,47 „ „
4. 0,4095 g „ „ 0,0785 g = 19,17 „ „
5. 0,1372 g „ „ 0,0258 g = 18,81 „ „
6. 0,2804 g „ „ 0,0533 g = 19,01 „ „

Berechnet für $RuCl_7C_8H_{32}N_4$: 19,03 % Ru.

Chlor scheidet aus der Lösung prächtig grün schimmernde, glänzende Nadeln ab:

Äthylammoniumhexachlororuthen-e-at

$$RuCl_6 \cdot 2\,(C_2H_5NH_3) = RuCl_6C_4H_{16}N_2.$$

Bei der Analyse desselben wurden folgende Zahlen erhalten:

1. 0,1725 g Substanz enthielten 0,0433 g = 25,1 % Ru.
2. 0,1436 g „ „ 0,0364 g = 25,35 „ „
3. 0,1464 g „ „ 0,0364 g = 24,86 „ „
4. 0,1592 g „ „ 0,0402 g = 25,25 „ „
5. 0,134 g „ „ 0,0328 g = 24,48 „ „
6. 0,22 g „ „ 0,0543 g = 24,69 „ „
7. 0,1103 g „ „ 0,0272 g = 24,66 „ „
8. 0,1418 g „ „ 0,0351 g = 24,75 „ „
9. 0,1849 g „ „ 0,046 g = 24,88 „ „
10. 0,1658 g „ „ 0,0403 g = 24,31 „ „
11. 0,1534 g „ „ 0,0383 g = 24,96 „ „
12. 0,1933 g „ „ 0,0475 g = 24,57 „ „
13. 0,2019 g „ „ 0,0504 g = 24,95 „ „
14. 0,1029 g Substanz lieferten bei 13° C. und 716 mm Druck 6,6 ccm = 7,21 % N.
15. 0,0657 g Substanz lieferten bei 19° C. und 740 mm Druck 3,9 ccm = 6,76 % N.
16. 0,1631 g Substanz ergaben 0,0756 g CO_2 = 12,64 % C und 0,0628 g H_2O = 4,3 % H.

Berechnet für $RuCl_6C_4H_{16}N_2$: 25,01 % Ru; 6,91 % N; 11,81 % C; 3,97 % H.

Äthylammoniumhexabromoruthen-e-at

$$RuBr_6C_4H_{16}N_2$$

bildet prächtig blauschwarz gefärbte Nadeln:

1. 0,2271 g Substanz ergaben 0,0339 g = 14,93 % Ru.
2. 0,2279 g „ „ 0,0346 g = 15,18 „ „

3. 0,1484 g Substanz ergaben 0,0226 g = 15,23 % Ru.
4. 0,123 g „ „ 0,0185 g = 15,04 „ „
5. 0,1978 g „ „ 0,0306 g = 15,47 „ „
6. 0,1194 g „ „ 0,0179 g = 14,99 „ „
7. 0,1247 g „ „ 0,0187 g = 15,0 „ „
8. 0,1345 g „ „ 0,0204 g = 15,17 „ „
9. 0,1412 g „ „ 0,0215 g = 15,23 „ „
10. 0,1526 g „ „ 0,0228 g = 14,94 „ „
11. 0,1044 g Substanz lieferten bei 10,5° C. und 71,9 mm Druck 3,9 ccm = 4,25 % N.
12. 0,1023 g Substanz gaben 0,03 g CO_2 = 7,9 % C und 0,0243 g H_2O = 2,65 % H.
13. 0,0803 g Substanz gaben 0,1337 g AgBr = 70,85 % Br.

Berechnet für $RuBr_6C_4H_{16}N_2$: 15,1 % Ru; 4,17 % N; 7,13 % C; 2,39 % H; 71,22 % Br.

Diäthylammoniumhexachlororuthen-e-at

$RuCl_6 \cdot C_8H_{24}N_2$

scheidet sich in Form von braungrün gefärbten, glänzenden Blättchen ab:

1. 0,3042 g Substanz enthielten 0,0639 g = 21,06 % Ru.
2. 0,1461 g „ „ 0,0321 g = 21,97 „ „
3. 0,0917 g „ „ 0,0199 g = 21,7 „ „
4. 0,2482 g „ „ 0,0532 g = 21,43 „ „
5. 0,2778 g „ „ 0,0596 g = 21,46 „ „
6. 0,1372 g „ „ 0,029 g = 21,14 „ „
7. 0,2404 g „ „ 0,0512 g = 21,29 „ „
8. 0,162 g „ „ 0,034 g = 20,99 „ „
9. 0,1024 g „ „ 0,0215 g = 20,99 „ „
10. 0,1203 g „ „ 0,0253 g = 21,03 „ „
11. 0,1309 g „ „ 0,028 g = 21,39 „ „
12. 0,1498 g „ „ 0,0316 g = 21,1 „ „

13. 0,0732 g Substanz lieferten bei 9° C. und 718 mm Druck 4,1 ccm = 6,4 % N.
14. 0,121 g Substanz lieferten bei 10,5° C. und 717 mm Druck 6,4 ccm = 6,01 % N.
15. 0,1056 g Substanz lieferten bei 14° C. und 713 mm Druck 5,8 ccm = 6,13 % N.
16. 0,0914 g Substanz gaben 0,0708 g CO_2 = 21,12 % C und 0,0476 g H_2O = 6,4 % H.

Berechnet für $RuCl_6C_8H_{24}N_2$: 21,98 % Ru; 6,07 % N; 20,75 % C; 5,36 % H.

Diäthylammoniumhexabromoruthen-e-at

$RuBr_6C_8H_{24}N_2$

scheidet sich in Form von blauschwarzen, feinen Nadeln ab.

1. 0,1865 g Substanz enthielten 0,0261 g = 13,99 % Ru.
2. 0,1629 g „ „ 0,0225 g = 13,81 „ „
3. 0,0849 g „ „ 0,012 g = 14,13 „ „
4. 0,2873 g „ „ 0,0389 g = 13,54 „ „
5. 0,1072 g „ „ 0,014 g = 13,06 „ „
6. 0,1179 g „ „ 0,0156 g = 13,23 „ „
7. 0,098 g „ „ 0,0135 g = 13,78 „ „
8. 0,0992 g „ „ 0,0137 g = 13,81 „ „
9. 0,1203 g „ „ 0,0168 g = 13,96 „ „
10. 0,117 g Substanz lieferten bei 8° C. und 724 mm Druck 4,0 ccm = 3,95 % N.
11. 0,1248 g Substanz gaben 0,0607 g CO_2 = 13,25 % C und 0,0414 g H_2O = 3,71 % H.

Berechnet für $RuBr_6C_8H_{24}N_2$: 13,94 % Ru; 3,85 % N; 13,15 % C; 3,31 % H.

Propylammoniumhexachlororuthen-e-at

$RuCl_6C_6H_{20}N_2$

wurde wie alle übrigen beschriebenen Hexachlororutheneate direkt gewonnen dadurch, daß zu der mit

Chlor gesättigten Rutheniumtrichloridlösung die mit Hilfe von verdünnter Salzsäure erzeugte Lösung des Halogenhydrats der organischen Base zugeführt wurde.

Das Produkt bildet dunkelgrün gefärbte, glitzernde Nadeln und läßt sich wie alle anderen aus verdünnter Salzsäure umkristallisieren.

1. 0,0736 g Substanz enthielten 0,0167 g = 22,69 % Ru.
2. 0,0815 g „ „ 0,019 g = 23,31 „ „
3. 0,1222 g „ „ 0,0287 g = 23,49 „ „
4. 0,1506 g „ „ 0,0354 g = 23,52 „ „
5. 0,1323 g „ „ 0,0312 g = 23,58 „ „
6. 0,1957 g „ „ 0,0467 g = 23,86 „ „
7. 0,2297 g „ „ 0,0533 g = 23,21 „ „
8. 0,3247 g „ „ 0,0751 g = 23,13 „ „
9. 0,3026 g „ „ 0,0711 g = 23,49 „ „
10. 0,1592 g „ „ 0,0373 g = 23,43 „ „
11. 0,0603 g Substanz lieferten bei 9° C. und 718 mm Druck 6,63 % N (= 3,5 ccm).
12) 0,1535 g Substanz lieferten bei 16° C. und 743 mm Druck 8,8 ccm = 6,62 % N.

Berechnet für $RuCl_6C_6H_{20}N_2$: 23,4 % Ru; 6,46 % N.

Propylammoniumhexabromoruthen-e-at

$RuBr_6C_6H_{20}N_2$

bildet blauschwarze, feine verfilzte Nadeln.

1. 0,104 g Substanz enthielten 0,0153 g = 14,71 % Ru.
2. 0,13 g „ „ 0,0182 g = 14,0 „ „
3. 0,1302 g „ „ 0,0183 g = 14,06 „ „
4. 0,2044 g „ „ 0,0287 g = 14,04 „ „
5. 0,1638 g „ „ 0,0228 g = 13,92 „ „
6. 0,1592 g „ „ 0,0227 g = 14,28 „ „
7. 0,1162 g „ „ 0,0173 g = 14,89 „ „

8. 0.5944 g Substanz lieferten bei 10,5° C. und 719 mm Druck 4,4 ccm = 3,6 % N.
9. 0.1004 g Substanz ergaben 0,04 g CO_2 = 10,8 % C und 0,0288 g H_2O = 3,2 % H.
10. 0.1099 g Subst. ergaben 0,1728 g AgBr = 67,0 % Br;

Berechnet für $RuBr_6C_6H_{20}N_2$: 14,49 % Ru; 4,0 % N; 10,26 % C; 2,87 % H; 68,36 % Br.

Dipropylammoniumhexachlororuthen-e-at

$RuCl_6C_{12}H_{32}N_2$

schied sich in Form von dunklen, fast schwarzgefärbten Nadeln ab:

1. 0.1328 g Substanz enthielten 0,0262 g = 19,73 % Ru.
2. 0,138 g „ „ 0,0277 g = 20,07 „ „
3. 0,1974 g „ „ 0,0394 g = 19,96 „ „
4. 0,1432 g „ „ 0,0286 g = 19,97 „ „
5. 0,0988 g „ „ 0,0196 g = 19,84 „ „
6. 0,0946 g „ „ 0,0187 g = 19,78 „ „

Berechnet für $RuCl_6 \cdot C_{12}H_{32}N_2$: 19,61 % Ru.

Isobutylammoniumhexachlororuthen-e-at

$RuCl_6C_8H_{24}N_2$

bildet prachtvoll glänzende, dunkelgrün gefärbte, fast schwarz aussehende Blättchen, deren Analysen folgende Resultate ergaben:

1. 0,1057 g Substanz enthielten 0,0228 g = 21,57 % Ru.
2. 0,0872 g „ „ 0,0188 g = 21,56 „ „
3. 0,0767 g „ „ 0,0165 g = 21,51 „ „
4. 0,0831 g „ „ 0,0179 g = 21,54 „ „
5. 0,2014 g „ „ 0,0444 g = 22,02 „ „
6. 0,207 g „ „ 0,0468 g = 22,6 „ „
7. 0,1227 g „ „ 0,027 g = 22,01 „ „

8. 0,2 g Substanz lieferten bei 22° C. und 745 mm Druck 11,0 ccm = 6,23 % N.
9. 0,1082 g Substanz lieferten bei 9° C. und 721 mm Druck 5,7 ccm = 6,05 % N.
10. 0,1051 g Substanz ergaben 0,083 g CO_2 = 21,53 % C und 0,0521 g H_2O = 5,54 % H.
11. 0,1366 g Substanz ergaben 0,1047 g CO_2 = 20,9 % C und 0,0647 g H_2O = 5,29 % H.
12. 0,1026 g Substanz ergaben 0,1874 g AgCl = 45,16 % Cl.

Berechnet für $RuCl_6C_8H_{24}N_2$: 21,98 % Ru; 6,07 % N; 20,75 % C; 5,23 % H; 45,98 % Cl.

Isobutylammoniumhexabromoruthen-e-at.

$RuBr_6C_8H_{24}N_2$

bildet glänzende, blauschwarz gefärbte, fein verfilzte Nadeln.

1. 0,1418 g Substanz enthielten 0,0193 g = 13,61 % Ru.
2. 0,1486 g „ „ 0,02 g = 13,46 „ „
3. 0,1613 g „ „ 0,0221 g = 13,7 „ „
4. 0,1631 g „ „ 0,0219 g = 13,43 „ „
5. 0,1694 g „ „ 0,0237 g = 13,99 „ „
6. 0,1555 g „ „ 0,0189 g = 13,95 „ „
7. 0,1282 g „ „ 0,0176 g = 13,73 „ „
8. 0,1322 g „ „ 0,019 g = 14,37 „ „
9. 0,1191 g „ „ 0,0169 g = 14,11 „ „
10. 0,0801 g Substanz lieferten bei 8° C. und 724 mm Druck 2,9 ccm = 4,19 % N.
11. 0,1102 g Substanz ergaben 0,0535 g CO_2 = 13,24 % C und 0,0338 g H_2O = 3,43 % H.
12. 0,1122 g Substanz ergaben 0,1747 g AgBr = 66,2 % Br.

Berechnet für $RuBr_6C_8H_{24}N_2$: 13,93 % Ru; 3,85 % N; 13,16 % C; 3,32 % H; 65,75 % Br.

Die vorliegende Arbeit hat einen Weg gezeigt, wie man mit den im Laboratorium zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln das Ruthenium in chemisch reine und einwandfreie Form überführen kann.

Die beschriebenen Halogenosalze haben, wie bereits erwähnt, einen neuen Beweis für die Richtigkeit der Werner'schen Theorie erbracht.

Lebenslauf.

Ich, Julius Hermann Zwicker, wurde am 12. April 1877 zu Dresden als Sohn des † Rechtsanwalts und kgl. sächs. Notars Karl Max Zwicker und seiner Ehefrau Doris, geb. Rietschel, geboren und im protestantischen Glauben getauft und erzogen. Von Ostern 1883 bis 1886 besuchte ich die Bochowsche Knabenschule und von Ostern 1886 bis Ostern 1895 das kgl. Gymnasium zu Dresden-Neustadt, welches ich mit dem Zeugnis der Reife verließ. Am 1. April 1895 trat ich in das kgl. sächs. 4. Infanterieregiment Nr. 103 zu Bautzen als Avantageur ein und wurde am 29. Juli 1896 zum Sekondleutnant befördert, am 1. April 1897 in das neugegründete 13. Infanterieregiment Nr. 178 nach Zittau, später Kamenz i. S. versetzt und am 1. Oktober 1900 zum Bezirkskommando Freiberg i. S. kommandiert. Wegen eines im Dienste zugezogenen Herzleidens reichte ich mein Abschiedsgesuch ein, welches mir am 23. Juli 1902 mit Pension bewilligt wurde.

Ich wandte mich hierauf dem Studium der Chemie, zunächst an der Universität München, darauf an der Universität Erlangen, zu, wo ich mich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit beschäftigte.